

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Bruno Cerovski

Zagreb, 2016. godina.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Izv. prof. dr. sc. Davor Ljubas

Student:

Bruno Cerovski

Zagreb, 2016. godina

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći stečena znanja tijekom studija i navedenu literaturu. Zahvaljujem se svojem mentoru, izv.prof.dr.sc Davoru Ljubasu na pruženoj stručnoj pomoći , sugestijama i praćenju napretka za vrijeme pisanja ovoga rada. Ovim se putem želim zahvaliti ocu Davoru Cerovskom, pomajci Veroniki Tutić i baki Kati Cerovski za potporu i pružanje bezuvjetne pomoći za vrijeme studiranja.

Bruno Cerovski



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za završne ispite studija strojarstva za smjerove:
procesno-energetski, konstrukcijski, brodstrojarski i inženjersko modeliranje i računalne simulacije

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur.broj:	

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Bruno Cerovski**

Mat. br.: 0035191439

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Aditivi za maziva koja se koriste u vozilima**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Additives for lubricants used in vehicles**

Opis zadatka:

Pouzdan rad današnjih vozila jednim dijelom ovisi i o primijenjenim mazivima. Današnja maziva sastoje se od baznog ulja i aditiva (kod proizvodnje mazivih masti još se dodaju tvari poznate pod nazivom - ugušćivači). Potrebna svojstva maziva postižu se upravo primjenom različitih aditiva. Aditivi za maziva mogu se definirati kao sredstva koja unose nova željena svojstva ili poboljšavaju već postojeće karakteristike maziva. U slučaju primjene više aditiva u jednom mazivu, jedan aditiv prema drugome može imati sinergistički efekt, a može se dogoditi i da utjecaji budu antagonistički.

Kroz ovaj rad potrebno je:

- objasniti osnovne pojmove iz područja tehnologije pripreme maziva koja se koriste u vozilima,
- istražiti vrste i grupe danas primjenjivanih aditiva za navedena maziva,
- objasniti principe djelovanja (fizikalne i kemijske) za svaku vrstu aditiva, posebno naglašavajući njihov doprinos u sprječavanju trošenja, trajnosti i djelovanju prema okolišu,
- utvrditi postoje li ograničenja u dodavanju određenih grupa aditiva u maziva i detaljno ih obrazložiti,
- utvrditi sličnosti i razlike u primijenjenim aditivima za motorna ulja za Ottove i Dieslove motore,
- pronaći i opisati norme kojima je regulirana primjena aditiva u navedenim mazivima,
- pronaći podatke o glavnim vrstama aditiva koje se primjenjuju u motornim uljima dostupnima na tržištu u Republici Hrvatskoj.

U radu navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

25. studenog 2015.

Rok predaje rada:

- 1. rok:** 25. veljače 2016
2. rok (izvanredni): 20. lipnja 2016.
3. rok: 17. rujna 2016.

Predviđeni datumi obrane:

- 1. rok:** 29.2., 02. i 03.03. 2016.
2. rok (izvanredni): 30. 06. 2016.
3. rok: 19., 20. i 21. 09. 2016.

Zadatak zadao:

Izv. prof. dr. sc. Davor Ljubas

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Igor Balen

I. Sadržaj:

1	UVOD	1
1.1	Općenito o mazivima	1
1.2	Trenje	1
1.2.1	A - Oštećenje površine uslijed zamora/umora materijala.....	2
1.2.2	B - Abrazivno trošenje.....	3
1.2.2.1	Faze abrazije	3
1.2.3	C - Adhezijsko trošenje	4
1.2.4	D - Tribokemijsko trošenje	4
1.2.4.1	Podjela trenja prema [1]:	4
1.3	Aditivi u mazivima.....	6
1.3.1	Sastav i struktura aditiva	6
2	TEHNOLOGIJA PRIPREME MAZIVA ZA VOZILA ..	7
2.1	Maziva mineralna ulja.....	7
2.2	Postupci prerade sirove nafte za dobivanje mineralnih ulja...	7
2.2.1	Destilacija sirove nafte.....	8
2.2.2	Uklanjanje veoma teških frakcija deasfaltiranjem	8
2.2.3	Rafiniranje	8
2.2.3.1	Rafiniranje solventnom rafinacijom:	9
2.2.3.2	Hidrorafinacija/Hydrocracking	10
2.2.3.3	Kisela rafinacija.....	10
2.2.3.4	Solventno i katalitičko odvoštavanje(dewaxing)	11
3	SUVREMENI ADITIVI ZA MAZIVA	12
3.1	Aditivi za smanjenje taloženja.....	12
3.1.1	Aditivi-antioksidanti/stabilizatori	12
3.1.1.1	Sumporne komponente	14
3.1.1.2	Sumpor-dušične komponente.....	14
3.1.1.3	Fosforni spojevi/komponente	15
3.1.1.4	Sumpor fosforne komponente	15
3.1.1.5	Aromatske amino komponente	16
3.1.1.6	Organski spojevi s bakrom.....	17
3.1.1.7	Borovi spojevi.....	17
3.1.2	Cink Diti fosfati (ZDDPs).....	18
3.1.3	Bezpepelni fosfor.....	19
3.1.4	Deterdženti.....	20
3.1.5	Disperzanti.....	22
3.1.5.1	Sastav disperzanata.....	22
3.1.5.2	Kemijska svojstva	22
3.1.5.3	Fizikalno svojstvo	23
3.1.5.4	Koloidni sustav/čestice	23
3.1.5.5	Flokulacija	23
3.1.5.6	Koagulacija	23
3.1.5.7	Mehanizam djelovanja disperzanta.....	23
3.2	Aditivi za stvaranje površinskog sloja	24
3.2.1	Grafit.....	26
3.2.2	Molibden disulfid	27
3.2.3	Boron nitrid.....	28
3.2.4	Poli-tetra-fluor-etilen (PTFE)	28

3.3	Aditivi protiv trošenja i EP aditivi	29
3.3.1	<i>Sumporirani aditivi</i>	<i>30</i>
3.3.1.1	<i>Olefini sa dodatkom sumpora/Sumporizirani olefini</i>	<i>30</i>
3.3.1.2	<i>Sumporizirani esteri i ulja/masti</i>	<i>31</i>
3.3.2	<i>Fosforni aditivi.....</i>	<i>31</i>
3.3.2.1	<i>Fosfatni esteri.....</i>	<i>32</i>
3.3.2.2	<i>Fosfiti</i>	<i>32</i>
3.3.3	<i>Sumpor-fosforni aditivi.....</i>	<i>33</i>
3.3.3.1	<i>Bezpepelni ditio-fosfati.....</i>	<i>33</i>
3.3.3.2	<i>Bezpepelni fosforotioati i tiofosfati</i>	<i>33</i>
3.3.4	<i>Sumpor-dušični aditivi.....</i>	<i>34</i>
3.3.4.1	<i>Ditio-karbamati</i>	<i>34</i>
3.3.5	<i>Fosfor-dušični aditivi.....</i>	<i>34</i>
3.3.5.1	<i>Amino fosfati</i>	<i>34</i>
3.3.5.2	<i>Amino-thiofosfati i dithiofosfati</i>	<i>35</i>
3.3.6	<i>Dušični aditivi</i>	<i>35</i>
3.4	Aditivi za kontrolu viskoznosti	35
3.5	Aditivi za sniženje točke tečenja.....	36
3.6	Aditivi protiv pjenjenja	36
3.7	Inhibitori korozije.....	37
3.7.1	<i>Mehanizam djelovanja inhibitora korozije</i>	<i>37</i>
4	Primjena aditiva za maziva u motornim vozilima	38
4.1	Aditivi u automobilskim motornim uljima	38
4.1.1	<i>Aditivi u mazivima za Ottove motore</i>	<i>38</i>
4.1.2	<i>Aditivi u mazivima za Dieslove motore.....</i>	<i>39</i>
4.2	Aditivi u automobilskim zupčaničkim uljima.....	40
4.2.1	<i>Praktični laboratorijski testovi.....</i>	<i>41</i>
4.2.1.1	<i>Standard Test Method for API Gravity of Crude Petroleum and Petroleum Products – ASTM D287.....</i>	<i>41</i>
4.2.1.2	<i>Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids – ASTM D445</i>	<i>41</i>
4.2.1.3	<i>Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products – ASTM D97</i>	<i>41</i>
4.2.1.4	<i>Standard Test Method for Apparent Viscosity of Engine Oils Between –5 and –35°C Using the Cold-Cranking Simulator – ASTM D5293.....</i>	<i>41</i>
4.2.1.5	<i>Standard Test Method for Flash and Fire Points by Cleveland Open Cup Tester – ASTM D92</i>	<i>42</i>
4.2.1.6	<i>Standard Test Method for Precipitation Number of Lubricating Oils – ASTM D91.....</i>	<i>42</i>
5	Normom regulirana primjena aditiva.....	42
5.1	Europski standardi	42
5.2	Ograničenja i regulacije po europskom standardu	44
5.2.1	<i>API SM/ILSAC GF-4 motorno ulje za Ottove motore:</i>	<i>44</i>
5.2.2	<i>ACEA 2007 Europska klasifikacija i ograničenja za ulja Ottovih i Dieslovih motora sa uređajima za kontrolu ispuha</i>	<i>45</i>
6	Aditivi u uljima na području Republike Hrvatske	47
6.1	INA Viskokril 101	47
6.2	INA Viskokril 100 NP	48
6.3	INA Viskokril 200	48

6.4	Prikaz glavnih normiranih metoda u tehničkom listu aditiva	49
6.4.1	<i>Gustoća ISO 3675 – ekv. ASTM D 1298.....</i>	<i>49</i>
6.4.2	<i>Kinematička viskoznosti pri 100°C, mm²/s – ISO 3104 – ASTM D 446.....</i>	<i>51</i>
6.4.3	<i>Indeks viskoznosti, ISO 2909 – ekv. ASTM D2270</i>	<i>51</i>
6.5	Ostali aditivi za motorna ulja na tržištu Republike Hrvatske	52
6.5.1	<i>Liqui Moly aditivi.....</i>	<i>52</i>
7	Literatura:.....	55
8	Prilozi:	56

II. Popis slika:

Slika 1.1 Mehanizmi trošenja prema [1]	2
Slika 1.2 Podjela trenja prema [1]	4
Slika 1.3 Stribeckova krivulja	5
Slika 1.4 Molekula aditiva [4]	7
Slika 3.1 Uljna suspenzija polarne oksidacije prema slici u [5]	21
Slika 3.2 Sastav disperzantske molekule prema [5]	24
Slika 3.3 a) površinska hrapavost, b) primjena krutog maziva [5]	26
Slika 3.4 Gafitova rešetka prema [5]	26
Slika 3.5 Paralelno opterećenje grafitove rešetke prema [5]	27
Slika 6.1 Aerometar prema ASTM D1298 normi prema [8]	50

III. Popis Tablica:

Tablica 2.1 Negativna svojstva kemijskih spojeva prema [2].....	9
Tablica 2.2 Utjecaj obrade sirove nafte na svojstva baznog ulja prema [3].....	11
Tablica 3.1 Svojstva Heksagonalnog Boron Nitrida prema [5]	28
Tablica 3.2 Svojstva PTFE prema [5]	29
Tablica 3.3 Svojstva tipičnih površina u kontaktu prema [5]	31
Tablica 5.1 Ograničenja prema ACEA 2007 EU klasifikaciji [6].....	45
Tablica 6.1 Svojstva INA Viskokril 101 aditiva prema [9]	47
Tablica 6.2 Svojstva INA Viskokril 100 NP aditiva prema [9]	48
Tablica 6.3 Svojstva INA Viskokril 200 aditiva prema [9]	49

IV. Popis kratica

ASTM – American Society of the International Association for Testing and Materials

ISO – International Organization for Standardization

DIN – Deutsches Institut für Normung

MSUI – Motori s unutaršnjim izgaranjem

ZDDP – Zinc dialkyldithiophosphates

DVM – Dispersant Viscosity Modifiers

DVII – Dispersant viscosity index improvers

OCP – Olefin copolymer

PTFE – Poli-tetra-fluor-etilen

EP – Extreme pressure

API – American Petroleum Institute

CCS – Cold-crancking simulator

ACEA – Association des Constructeurs Européens d'Automobiles

EELQMS – European Engine Lubricants Quality Management System

CAFE – Corporate Average Fuel Economy

ILSAC – International Lubricants Standardization and Approval Committee

V. Sažetak

Ovim radom stručno je iznesen pogled na primjenu i vrste aditiva u današnjem svijetu. Tako su nabrojani svi glavni aditivi, njihove komponente i sastav. Potrebno je raščlaniti aditive u glavne skupine, opisati njihove mehanizme djelovanja, kemijski i fizikalni sastav te ograničenja.

Ograničenja se navode iz razloga što danas mnoge svjetske organizacije za zaštitu okoliša imaju različite zahtjeve po pitanju samog zagađenja te je potrebno zadovoljiti iste zahtjeve i norme.

Također takva ograničenja dovode do potrebe da se promatra udio spojeva i aditiva u uljima i kontrolira njihovo unošenje. Sva navedena ograničenja unošenja, kontrola i testiranja su određena normom. U ovom radu je korištena ASTM norma kao okosnica za provedbu takvih testova, no moguće je uspješno provesti sve te testove po ISO, DIN ili nekoj drugoj normi koja pruže testne metode za regulaciju navedenih spojeva.

Važno je istaknuti da je i Republika Hrvatska pronašla svoje mjesto na tržištu maziva na čelu sa tvrtkom INA MAZIVA d.o.o. kao liderom na našim prostorima. Iz njihovog asortimana izdvojeni su aditivi koji poboljšavaju rad motora i motornih vozila te je dan kratak pregled njihovih svojstava.

U današnje vrijeme teško je zamisliti primjenu maziva bez aditiva koji poboljšavaju svojstva, jer svakim danom i rastom tehnologije nailazimo na sve veće i kompleksnije konstrukcije motora, vozila i drugih strojeva koji rade pri različitim uvjetima te je potrebno prilično precizno i prema zadanim varijablama osmisliti pakete aditiva povoljne za upotrebu u specifičnim granama strojarstva.

Pa tako zbog velike kompleksnosti sustava koji moraju biti podmazivani i širokog tržišta sa mnoštvom proizvođača ipak je potrebno poznavati određene aspekte svakog maziva kako bi ispravno postupili i koristili maziva specificirana za potrebe naših motora, mjenjača i ostalih dijelova vozila koji to zahtijevaju.

Ključne riječi: maziva, motori, vozila, trenje, tribologija, aditivi.

VI. Summary

This thesis brings a look on use many types of additives in today world of lubricants. Because of that, here are mentioned all kind of additives with their chemical and physical properties. Also there is some restrictions for using special compounds and elements because of environmental pollution. All these restrictions are given by world organisations which care for our environment and with every year these restrictions are much higher. Because of that next move was how to control input of all these compounds. Because of that ASTM, DIN, ISO and other organisation for standards came with test methods which are useful in determination compounds in lubricants. That test methods are also useful in controlling input of exact compounds or element in lubricants.

In the other hand Republic of Croatia have really big market of lubricants with our leader INA MAZIVA d.o.o. From their big lubricant and additive offer in this thesis are mentioned additives for engines and motor vehicles with short review of their specifications.

Today world is really hard to imagine without lubricant and lubricant industry. As a part of petroleum industry it really have a big impact on today technology development. Also it's unimaginable for any machine to work without lubricant and if we want long life time of mechanical engineering products we need to properly pick and use lubricants.

Keywords: vehicles, lubricants, additives, friction, tribology, engines.

1 UVOD

1.1 Općenito o mazivima

Današnji svijet nemoguće je zamisliti bez primjene maziva. Krenuvši od velikih strojarских projekata gdje je nezamislivo dovesti u kontakt dva materijala sličnih svojstava radi nepogodnog utjecaja trenja, pa do svakodnevnih kućanskih aparata. Maziva su našla primjenu kod kliznih ležajeva, običnih ležajeva, zupčanika, raznih površina u kontaktu i sl. Također današnja industrija rasprostranjena je po čitavom svijetu, pa tako treba računati na različite uvjete rada krenuvši od niskih temperatura pa ekstremnih uvjeta rada u rudnicima, oceanima, i sl. gdje temperature mogu doseći svoju minimalnu vrijednost, ali i maksimalnu. Takve temperature postižu se u energetske postrojenjima, motorima s unutarnjim izgaranjem, ali i primjenom strojeva kojima je radna temperatura veoma visoka u usporedbi sa temperaturom okoline u kojoj rade. Kontakt između dva materijala rezultira povišenjem temperature na mjestu spoja te se mazivo mora ponašati sukladno postignutoj temperaturi, odnosno potrebno je standardnu kemijsku bazu maziva pomiješati s nekom vrstom dodatka za poboljšavanje svojstava, a takav dodatak za poboljšavanje (ili više njih) nazivamo aditivi.

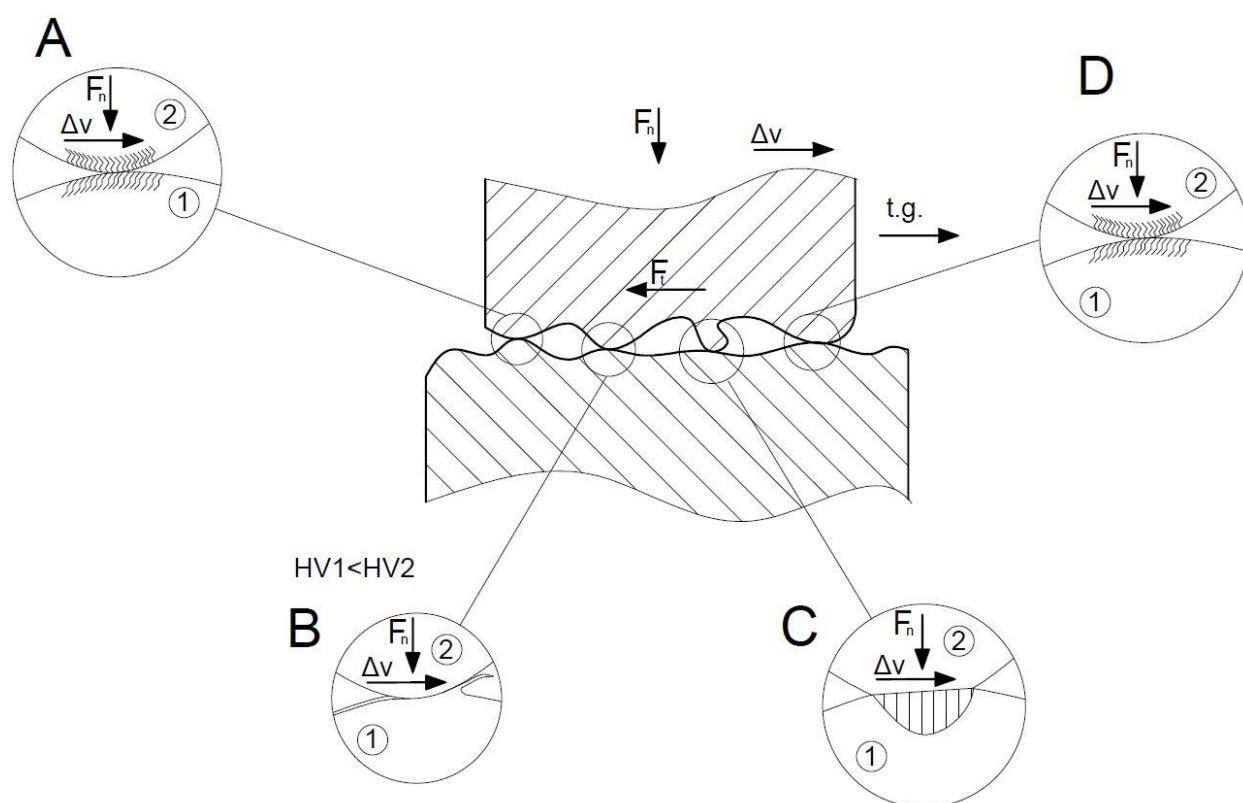
Aditivi su definirani kao dodaci (u tematici maziva, ali i svakoj drugoj tematici poput goriva, raznih kemijskih spojeva itd.) postojećoj osnovnoj kemijskoj bazi radi poboljšavanja fizikalnih i kemijskih svojstava u svrhu prilagođavanja uvjetima u kojima ih koristimo.

1.2 Trenje

Znanost koja se bavi istraživanjem trenja zove se tribologija, odnosno proučava tijela u međusobnom gibanju. Dok su tijela u relativnom gibanju ostvaruje se kontakt ovisno o sloju tj. filmu maziva između njih, ponekad je taj kontakt poželjan (kočenje, prenošenje momenta kod raznih spojki, i steznih spojeva), ali u većini slučajeva takav kontakt nam donosi razna negativna svojstva. Spominjanjem negativnih svojstava misli se na razne otpore pri vožnji, gibanju, uvelike trenje utječe i na pad korisnosti velikog broja strojeva, motora i konstrukcija, odnosno samo trenje nam kao i drugi otpori onemogućuje iskorištenje ukupno dovedene energije u sustav tj. troši jedan dio te energije i pretvara ga u većini slučajeva beskorisnu energiju (toplinska energija) koja utječe na dilataciju različitih strojnih dijelova, povišenje temperature samog sustava pa tako i promjenu temperature rada sustava. Nekad se maziva koriste i kao primaran izvor rashladnog medija (tokarski strojevi i glodalice), dok im je u većini slučajeva to sporedni učinak.

Dakle mazivo nam služi kako bismo spriječili osnovne progresivne gubitke trošenja, odnosno gubitak materijala na površini krutog tijela, pa prema [1] prepoznajemo osnovne mehanizme trošenja i njihove opise:

- A - Oštećenje površine uslijed zamora/umora materijala
- B – Abrazija
- C – Adhezija
- D – Tribokemijsko trošenje



Slika 1.1 Mehanizmi trošenja prema [1]

1.2.1 A - Oštećenje površine uslijed zamora/umora materijala

Tangencijalna i normalna naprezanja su česta pojava pri dodiru dviju površina, a oštećenje se još akumulira umorom materijala odnosno nakon većeg broja ciklusa. Kod ovakve vrste oštećenja posebnu pažnju se pridaje opasnosti opterećenja pri linijskom kontaktu valjnih ležajeva i pri klizanju bokova zuba zupčanika. Gledajući u praksi pri ovakvom opterećenju nastaju udubine poznate kao pitting [1].

Cikličko opterećenje i cikličke promjene naprezanja glavne su karakteristike koje rezultiraju umorom materijala

Slične pojave umora materijala također uviđamo ne samo kod ležaja i kod zupčanika, nego i kod motora s unutarnjim izgaranjem. U slučaju MSUI zamor materijala najbolje se vidi kod podizača ventila i bregaste osovine. Kod MSUI imamo vrlo nagla intenzivna i promjenjiva opterećenja koja u jednom trenu mogu biti izrazito visoka ili niska [2].

1.2.2 B - Abrazivno trošenje

Abrazivno trošenje jest trošenje površine materijala uzrokovano većom hrapavosti tvrđe površine koja je u relativnom gibanju i kontaktu sa mekšom površinom slabijeg materijala. Nepredviđene izbočine tvrdog hrapavijeg materijala uz pomoć normalne sile opterećenja utiskuju se u mekši/lošiji, a potom uslijed pokretne tangencijalne sile otiru čestice sa površine lošijeg materijala. Opisanim međudjelovanjem dvije površine u kontaktu dolazi do brazdanja površine mekšeg/slabijeg materijala.

Valja spomenuti da se uslijed takve vrste habanja često mekši materijal nataloži na tvrđem te se ukupna vrijednost abrazivnog trošenja stacionira na niskom nivou i ne predstavlja izrazitu opasnost za materijal.

Prošli odlomak objasnio je mogućnost trošenja materijala ukoliko su dvije površine u kontaktu, no postoji i mogućnost sudjelovanja 3 ili više površina u abrazivnom trošenju, što je onda mnogo veći problem. Okrhnuta površina slabijeg materijala ili više njih ulaze u sustav i konstantno sudjeluju kao mehanizmi trošenja razarajući postepeno lošiji materijal.

1.2.2.1 Faze abrazije

- 1.) Utiskivanje (prodiranje) izbočine u površinu koje se događa uslijed sklapanja steznog spoja (bio on labav, prijelazni ili čvrsti), odnosno takva sila predstavlja normalnu silu utiskivanja na infinitesimalnu površinu slabijeg materijala u kontaktu.
- 2.) Faza otiranja materijala uslijed djelovanja tangencijalne sile tj. uslijed gibanja.

1.2.3 C - Adhezijsko trošenje

Adhezijsko trošenje predstavljeno je kao osnovni način mehaničkog trošenja materijala pri klizanju površina koje su u relativnom gibanju i kontaktu.[1]

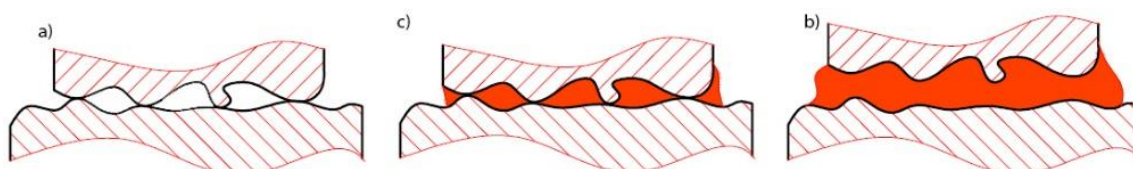
U praksi se često opisuje kao nastajanje mikro zavora na mjestu dodira dvaju materijala u neposrednom gibanju te njegovo razaranje uslijed daljnjeg kontinuiranog gibanja elemenata u spoju. Takav način trošenja posljedica je visokog tlaka i temperature [3] Za vrijeme adhezije atomi molekule jedne i druge površine ulaze u polje njihovih privlačnih sila. Takve sile su adhezivne odnosno Van Der Waalsove. Djeluju i privlače susjedne atome u neprekidno čvrsto tijelo te takav proces može se nazvati „hladnim zavarivanjem“ [2]. Većinom su to sitne čestice koje dalje razaraju materijal. Na tako sitnim zavarenim površinama velika su naprezanja jer tangencijalna sila (sila pokretanja) djeluje na jako maloj površini što daje veliki omjer sile i pripadajuće površine rezultirajući pri tome velikim naprezanjem. Dobar primjer preventivne reakcije protiv adhezije u praksi jest posrebrivanje navoja gdje takvo postupanje sprječava moguće zavarivanje unutar vijčanog spoja pri njegovom stezanju radi uzrokovanog trenja pri klizanju bokova navoja.

1.2.4 D - Tribokemijsko trošenje

Tribokemijsko trošenje uključuje kemijsku reakciju između površina u relativnom gibanju i maziva ili okoline. Kemijska reakcija poput korozije, oksidacije i sl. može oslabiti površinski sloj, što pospješuje progresivno trošenje iste.

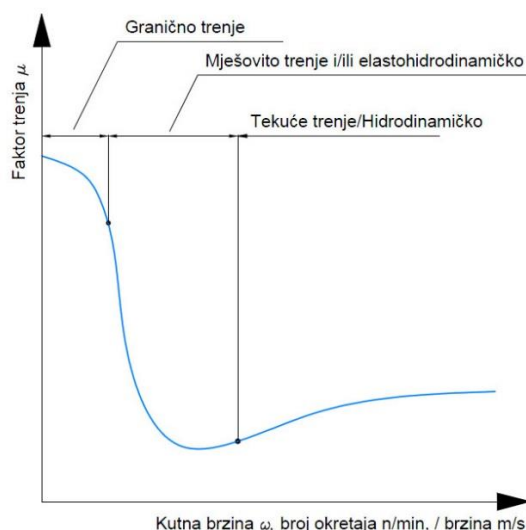
1.2.4.1 Podjela trenja prema [1]:

- a) Suho trenje
- b) Tekuće trenje
- c) Mješovito trenje (1,2-tijelo, 3-međusloj, 4-smjer gibanja, 5-opterećenje)



Slika 1.2 Podjela trenja prema [1]

S obzirom na količinu maziva, svojstva materijala i vrstu kontakta razlikujemo nekoliko glavnih režima podmazivanja/trenja koja se i lako očitavaju iz Stribeckove krivulje, a objašnjena su u [4]



Slika 1.3 Stribeckova krivulja

Ova važna krivulja daje prikaz efekta promjene viskoznosti, brzine ili opterećenja ovisne o faktoru trenja u različitim režimima podmazivanja.

Poznati režimi podmazivanja, odnosno trenja su: granično, elastohidrodinamičko i/ili mješovito i hidrodinamičko.

- 1.) Hidrodinamičko podmazivanje: površine su odvojene slojem maziva te je tako najmanja vrijednost trenja.
- 2.) Mješovito podmazivanje: opterećenje nosi mazivo i površinska hrapavost
- 3.) Granično podmazivanje-opterećenje se direktno prenosi bez ikakvog međusloja rezultirajući pritom visokim trenjem.

Nepraktično je konstruirati čitavu „univerzalnu“ Stribeckovu krivulju striktno podijeljenu na točno ograničena područja, odnosno ista podliježe različitim promjenama iz razloga drugačijeg materijala, različite viskoznosti korištenog maziva, kvalitete obrade i sl.

Važno je spomenuti da gore nabrojane varijable koje utječu na oblik Stribeckove krivulje također dirigiraju i njeno ponašanje za različite brzine gibanja i vrste gibanja. Na primjer cijeli sustav može potpuno izostaviti granično područje podmazivanja i umjesto toga direktno intenzivno se naći u području visokog faktora trenja uzrokovanom direktnog kontakta dviju površina.

1.3 Aditivi u mazivima

Većina neprerađenih i neobogaćenih maziva odnosno baze maziva kakva danas poznajemo (sintetske ili mineralne) ne posjeduju većinu potrebnih svojstava kako bi ugodila postavljenim uvjetima pogona. Kako bi ista maziva funkcionirala nesmetano u takvim pogonima i uvjetima potrebno ih je obogatiti različitim dodacima (aditivima). Te sintetske supstance omogućuju prirodnim ugljikovodicima (mineralnim uljima) da zadovolje sve veće zahtjeve na duži period.

Aditivi poboljšavaju već postojeća svojstva ili dodaju neka nova, bolja svojstva kemijskoj bazi maziva. Neka od svojstava na koja je moguće utjecati su: viskoznost i temperaturne karakteristike, antikorozijska svojstva, vrelište, smanjenje otrovnosti/toksičnosti, smanjenje zapaljivosti i bolje podnošenje opterećenja.

1.3.1 *Sastav i struktura aditiva*

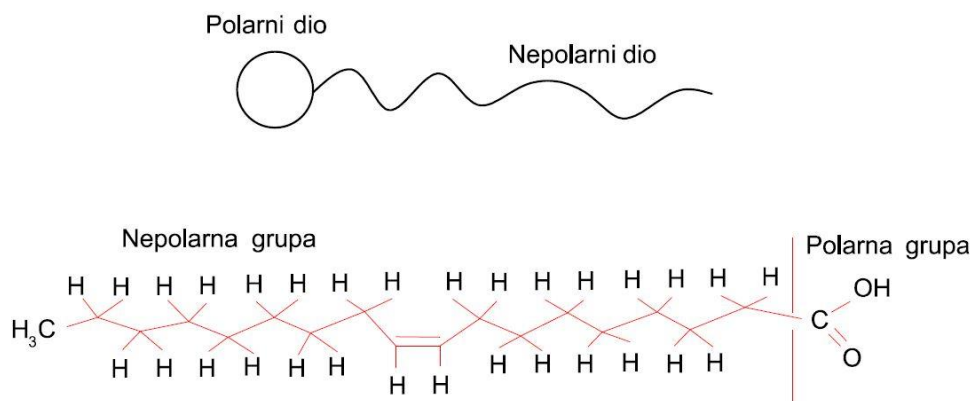
„Mazivo općenito dolazi sa fluidnom bazom i kombinacijom dodatnih kemijskih spojeva te u nekim slučajevima višegradnih ulja i modifikatorom viskoznosti“ prema [4]. Takav paket dodatnih kemijskih spojeva može biti u volumenskom udjelu i do 30% ukupnog volumena maziva. Način aditiva primjenjiv u „paketima“ danas je zapravo i implementiran u većinu poznatih maziva. Ovisno o potrebnim svojstvima, odabire se paket koji će zadovoljiti uvjete i učiniti bazu pogodnu za korištenje.

Paketi tj. kombinacije dodatnih kemijskih spojeva sadrže mnogo dodataka/aditiva a samo neki od njih su: Polimerni aditivi, stabilizatorska sredstva, biocidi, sredstva za poboljšanje viskoznosti, boje, emulgatori itd.

Prema [4] molekula aditiva dijeli se na dva osnovna dijela: polarni i nepolaran dio.

Polarni dio često u svom sastavu ima kisik, dušik, sumpor ili fosfor. Takav polarni dio molekule aditiva pripada površinski aktivnoj grupi dok je nepolaran dio hidrofoban, odnosno oleofilan, što znači da ima veću tendenciju spajanja sa uljem/mazivom nego sa vodom.

Aditivi se često formiraju dimenzionirajući molekulu na nama prihvatljiv i potreban način, odnosno varirajući između izmjene polarne strane molekule ili mijenjanjem ugljikovodičnog lanca koji dobro vidimo na slici 1.4:



Slika 1.4 Molekula aditiva [4]

Kada bi se usporedilo variranje između uređivanja polarnog i nepolarnog dijela molekule, sa sigurnošću se može reći da je lakše izmijeniti veličinu ugljikovodične skupine nego polarni dio molekule, ali u praksi koriste se obje metode i funkcioniraju veoma dobro.

2 TEHNOLOGIJA PRIPREME MAZIVA ZA VOZILA

2.1 Maziva mineralna ulja

Sirova nafta iz koje se dobivaju mineralna maziva ulja sadrži mnogo različitih molekula. Takve molekule razlikuju se u veličini, kemijskom sastavu, kemijskim i fizikalnim svojstvima pa se može reći da je rafinacija sirove nafte te sami proces dobivanja mineralnog ulja veoma kompleksan i dugotrajan.

Mineralno ulje sastoji se od baznog ulja koje se dobiva preradom, te nakon što je prerađeno na svoju početnu osnovu u njega se dodaju aditivi. Slijedi zaključak da su mineralna ulja pojednostavljeno rečeno kemijski spoj baznog ulja i aditiva

2.2 Postupci prerade sirove nafte za dobivanje mineralnih ulja

Glavni postupci prerade sirove nafte u svrhu dobivanja mineralnog ulja odnosno njegove osnove (baznog ulja) u koje će se poslije dodati aditivi prema [4] su:

2.2.1 *Destilacija sirove nafte*

Bazno ulje nastaje višestrukom destilacijom iz glavne sirovine, odnosno njenog atmosferskog ostatka. Dva su postupka potrebna kako bi se preradila sirovina u svrhu njenog korištenja u industriji maziva.

Prvi takav postupak nazivamo atmosferskim, a on služi pri selektivnom odvajanju plinova i ostalih lakih produkata (primjerice benzina) iz struje maziva. Dok atmosferski postupak odvaja lake derivate i plinove, vakuumski postupak dolazi nakon njega i takav destilat podvrgava reduciranom tlaku u vakumskoj jedinici pri tome dajući veći broj viskoznih frakcija prikladnih za različite primjene.

2.2.2 *Uklanjanje veoma teških frakcija deasfaltiranjem*

Produkt vakuumске destilacije sadrži određeni udio asfaltena. Takav udio ovisi prvenstveno o porijeklu i području s kojeg nafta dolazi, a može se smanjiti ili u potpunosti odstraniti djelovanjem parafinskih ugljikovodika. U tu svrhu najčešće se koristi propan te je zato i poznat pojam propanskog deasfaltiranja.

Ovaj postupak primjenjiv je na teškim destilatima, vakuumskom ostatku i baznim uljima visoke viskoznosti.

Proces se odvija propuštanjem struje tekućeg propana pri visokom tlaku u svrhu taloženja netopljivih ugljikovodika poput asfaltena koji ima štetna svojstva na bazno ulje.

Postupak deasfaltiranja propanom ili drugim ugljikovodikom iz takve skupine također može služiti i za uklanjanje dušikovih i sumporovih spojeva kao i određenih metala.

2.2.3 *Rafiniranje*

Nakon destilacije sirove nafte vakuumskim postupkom, nastali naftni destilat sadrži velik broj nepoželjnih komponenata. Neke od tih komponenata znatno utječu na drastičan pad vitalnih svojstava maziva i bazne osnove istog (baznog ulja) te dovode bazu u kratkom vremenu do granice neupotrebljivosti.

Kod baznog ulja ali i gotovog proizvoda tada uočavamo nagli rast negativnih svojstava kao što su: pocrnjenje maziva, kiseli produkti, lako uočljiv talog te porast viskoznosti.

Prema [2] vidimo djelovanje nekih ključnih negativnih svojstava i kemijskih spojeva raspoređenih po grupama:

Tablica 2.1 Negativna svojstva kemijskih spojeva prema [2]

Sastojci	Djelovanje	Odstranjivanje putem
-Kiseline, npr. naftenske kiseline	-Utječu na stabilnost pri skladištenju	Refinacije
	-Pojava korozije	
-Sumporni slojevi	-Utječu na stabilnost pri skladištenju	
	-Neprijatan miris	
	-Pojava korozije	
-Nestabilni spojevi:	-Brzo starenje	
-Olefini	-Utječu na stabilnost pri skladištenju	
-Nestabilni aromati		
-Azotni spojevi		
-Afalteni i smole	-Stvaranje taloga	Selektivnog izdvajanja
-Parafin	-Loše tečenje pri niskim temperaturama	

Iz tog razloga koriste se tri bitna procesa u preradi sirove smjese (nafte) odnosno njenog vakuumskog destilata u svrhu izbjegavanja ovakvih krucijalnih negativnih spojeva, uključaka, a naposljetku i loših posljedica.

2.2.3.1 Rafiniranje solventnom rafinacijom:

Za osnovne naftne sirovine na skali od vrlo niske do vrlo visoke viskoznosti ovakva vrsta rafinacije koristi se na svjetskoj razini i ima veliku popularnost u pripadajućoj industriji. Po zastupljenosti je iznad svih drugih vrsta rafinacije i ističe se po dobroj učinkovitosti i brzini rafiniranja.

Za potrebe solventne rafinacije u današnje vrijeme najviše se koriste N-metil-2-pirolidon (NMP), furfural i fenol. U povijesti je situacija bila drugačija i tada su najviše upotrebljavani bili anilin, krezol i sumporov dioksid, ali su s vremenom izašli iz uporabe.

Uklanjanje visoko kondenziranih aromatskih molekula iz destilata i neželjenih polarnih molekula posljedica su solventne rafinacije.

Sam postupak radi na principu topljivih i netopljivih molekula u solventnoj ekstrakciji. Tako su više-prstenasti aromati, sumpor, dušikovi spojevi, olefini i ostali nepoželjni spojevi topljivi, odnosno

otopljeni u polarne solventne faze, dok su poželjne parafinske i naftne molekule netopljive u istoj.

Također valja napomenuti da se solventnom rafinacijom dobivaju uz bazno ulje i razni drugi bitni spojevi poput: solvent-rafinata (solvat) i ekstrakt bogat aromatima za svrhe prehrambeno-tehnološke industrije.

2.2.3.2 *Hidrorafinacija/Hydrocracking*

Uslijed selektivne rafinacije koja je svakako efikasna i što se tiče povećanja kvalitete destilata u proizvodnji baznih ulja dolazi do stvarnog gubitka povezanog sa ekstrakcijskim procesom.

Kod sirovina nafte lošije kvalitete ovakav gubitak jest ekonomski neprihvatljiv, te je potrebno rafinat provesti kroz još poneki katalitički proces povećanja kvalitete. U takvim procesima vodik pri visokom tlaku od 10-20MPa i pri temperaturi od 350°C-450°C ima zadaću zasititi aromatske molekule i pri tome razarati druge veće molekule. Takvim razaranjem većih molekula pada i njihova molekulska masa na prihvatljivu razinu za bazna ulja.

Također jedan od ciljeva hidrorafinacije je i uklanjanje heterogenih spojeva poput sumpora, dušika i kisika.

Hidrorafiniranje se može podijeliti u 4 bitne reakcije kako je to učinjeno u [2]:

- 1.) hidrogenoliza heterospojeva
- 2.) zasićenje aromatskih veza
- 3.) selektivno cijepanje uz vodik
- 4.) izomerizacija

2.2.3.3 *Kisela rafinacija*

Navedena je kao jedna od tri bitne rafinacije, a prema [2] takva rafinacija bazira se na obradi uljnih destilata sa H₂SO₄ ili oleumom. Prepoznaje se kao i klasični postupak koji se sve više i više zamjenjuje modernim rafinacijskim postupcima što vidimo da je danas na svjetskoj bazi u pogonu tek par postrojenja koja vrše kiselu rafinaciju.

Također ovakva rafinacija u današnje vrijeme je dosta neprihvatljiva iz razloga onečišćenja okoliša uslijed djelovanja raznih kiselina i spojeva koji nastaju kombiniranjem istih.

Pri kiseloj rafinaciji viskoznost rafinata pada, a točka tečišta doživi infinitizemalan porast iz razloga uklanjanja spojeva koji su prirodni depresanti.

Temperatura na kojoj se odvija kiselna rafinacija poželjno je da bude što niža iz razloga sporijeg odvijanja procesa i kemijskih reakcija što direktno upućuje na bolju kontrolu postupka, a primarni cilj je brzo, ali kontrolirano odvojiti kisele sastojke iz rafinata.

2.2.3.4 Solventno i katalitičko odvoštavanje(dewaxing)

Deasfaltirano bazno ulje sadrži nekoliko spojeva visoko-molekulskih parafina (drugim riječima voska) koji zapravo kristaliziraju pri niskim temperaturama (30°C). Takva kristalizacija proporcionalno vodi i povišenju točke tečenja, što je neprihvatljivo iz razloga mogućeg pojavljivanja „očvrsnuća“ maziva pri radu na standardnim industrijskim temperaturama. Zato je potrebno ukloniti što više voštanih spojeva, a kako bi se ovakav zadatak uspješno izvršio razlikujemo dva glavna procesa izdvajanja: solventno odvoštavanje (SDW) i katalitičko odvoštavanje(CDW).

Iz gore navedenog izvodi se zaključak da svaki od postupaka ima svoje dobe i loše utjecaje, a oni su najbolje sistematično pokazani u [3]

Tablica 2.2 Utjecaj obrade sirove nafte na svojstva baznog ulja prema [3]

Svojstvo	Deasfaltiranje	Odvoštavanje	Hydrocracking
Viskoznost	Pada	Raste	Bez promjene
Indeks viskoznosti	Raste	Pada	Bez promjene
Gustoća	Pada	Raste	Pada
Točka tečenja	Raste	Pada	Raste
Plamište	Bez promjene	Pada	Raste
Oksidacijska stabilnost	Poboljšana	Bez promjene	Poboljšana
Reakcija na aditive	Poboljšana	Bez promjene	Poboljšana
Boja	Poboljšana	Ovisi	Poboljšana

3 SUVREMENI ADITIVI ZA MAZIVA

3.1 Aditivi za smanjenje taloženja

Kao neželjeni uzrok rada motora [6] navodi se formacija naslaga, zagađenje maziva, zgrušavanje ulja, korozija i trošenje.

Najčešće naslage u automobilske industriji su:

- Ugljik kao pojava u obliku crnih naslaga koje se lako prepoznaju po svojoj debljini. Naslage se obično ne sjaje (mat su), osim ako su prilično dobro ispolirane djelovanjem različitih motornih komponenti.
- Pepeo kao rezultat izgaranja, može biti sive, bijele ili smeđe boje i često je prekriven svijetlim ugljičnim slojem.
- Korozija kao mehanizam propadanja materijala uslijed kemijskog oštećivanja materijala.
- Smični odrez događa se uslijed abrazije zahvaljujući ugljičnim nakupinama na dosjednim spojevima.
- Emulzija je „kremasta“ pojava/nakupina sa udjelom vode, a lako se uklanja brisanjem ili korištenjem ispravne vrste aditiva.
- Olovna boja je siva nakupina nastala uslijed korištenja olovnog goriva. Trenutno je iskorijenjena iz razloga zabrane korištenja goriva koje sadrže olovo.

3.1.1 Aditivi-antioksidanti/stabilizatori

U prošlosti se nije poznao pojam oksidacije ugljikovodika tako dobro kao danas te se mogao samo izvesti zaključak da neka ulja imaju veći otpor oksidaciji nego neka druga.

Takva razlika se mogla pripisati različitosti izvađene rude ili tehnici obrade (rafiniranja) iste prema [5]. ovakva vrsta oksidacije rezultat je snažnog djelovanja različitih parametara grupno ili pojedinačno, a neki od njih su kako je navedeno u [2]: prisustvo kisika, voda, povišenje temperature, karakteristična aktivnost nekih metala itd.

U navedenom primjeru gdje neke vrste mineralnih ulja imaju veću otpornost oksidaciji znači da ista sadrže antioksidante koji čine takvu otpornost i postojanost. Ustanovljeno je da neki od tih antioksidanta sadrže sumporne i dušične spojeve.

Danas gotovo ne postoji mazivo na tržištu koje ne sadrži aditive s dodatcima antioksidanta. Kako je navedeno u [5] postoji nekoliko razvijenih antioksidantnih vrsta maziva koji su našli stalnu primjenu kao motorna ulja, ulja za automatske transmisijske uređaje/mjenjače, zupčanička ulja, turbinska ulja, kompresorska ulja i mnoga druga ulja u strojarскоj industriji.

Ovisno o različitim varijablama postoji mnogo vrsta oksidacije/korozije koja napada metalne dijelove, ali proizvođači maziva najviše se orijentiraju prema dvjema najzastupljenijim vrstama korozije prema [4]:

a) Elektrokemijska korozija

Elektrokemijska korozija je tip korozije nastao interakcijom metala s elektrolitom u kojem se nalazi i uključuje dvije faze: anodna faza (proces) i katodna faza/proces. Tijekom anodnog procesa element (metal) otpušta elektrone čime postaje pozitivno nabijen što zovemo oksidacija. U katodnom procesu događa se obrat, odnosno element prima elektrone i postaje negativno nabijen, a takvu vrstu procesa zovemo redukcija.

Prema [4] ova vrsta procesa podrazumijeva način propadanja materijala pri čemu se metalni ioni spajaju sa hidroksidnim ionima čineći hidrokside ili hidrirane okside.

b) Kemijska korozija

Kemijska korozija definirana je kao oksidacijska korozija, odnosno spajanje metala s kisikom. Takva vrsta korozije zahtijeva konstantnu izloženost metala nekoj vrsti štetnog plina ili štetnoj okolini nastaloj uslijed izgaranja gdje povišena temperatura i štetni plinovi drastično utječu na površinu koja korodira.

Glavne grupe ulja sadrže organske i anorganske antioksidante redom:

- 1.) Sumporne komponente
- 2.) Sumpor-dušikove komponente/spojeve
- 3.) Fosforne komponente
- 4.) Sumpor-fosforne komponente/spojeve
- 5.) Aromatske amino komponente
- 6.) Organske spojeve s bakrom (i drugim metalima)
- 7.) Borove spojeve

3.1.1.1 Sumporne komponente

Jedan od najstarijih izuma u korištenju antioksidanta pri sprječavanju oksidacije maziva seže čak u 1800.-te godine. U to doba zagrijavano je mineralno ulje sa dodatkom elementarnog sumpora u svrhu proizvodnje antioksidacijskog ulja/maziva.

Aromatski sumpori predstavljaju još jednu vrstu sumpornih aditiva korištenih kao oksidacijski i korozijski blokatori. Neki primjeri jednostavnijih sumporovih spojeva navedeni su u [5] kao dibenzil-sulfid i diksilil disulfid, dok su nešto kompleksniji ali iste svrhe i vrste alkilni fenolni sulfidi.

Alkilni fenol sulfidi imaju visoka antioksidacijska svojstva koja su se pokazala u mnogim mazivima postojanim i upotrebljivim.

3.1.1.2 Sumpor-dušične komponente

Spoj ditiokarbonata poznat je još od 1920-tih, a primarna svrha bila mu je u domeni pesticida, sve dok u 1960-tima nije predstavljena i njegova druga važna uloga u industriji maziva.

Danas su ditiokarbonati glavni predstavnici sumpor-dušičnih spojeva sa povoljnim antioksidacijskim, antikorozivnim svojstvima i svojstvima protiv trošenja materijala.

Ovisno o vrsti produkta sa ditiokarbonatskom jezgrom razlikujemo bez-pepelne (ashless) ditiokarbonate i ditiokarbonate s udjelom metala.

Prema [5] tipičan primjer bez-pepelnog spoja je metilen-bis(dialkil-ditiokarbonat) u kombinaciji sa primarnim antioksidantom kao što su arilamini ili HPs kombinirani sa triazol derivatima u svrhu pružanja sinergijskog učinka pri stabilizaciji mineralnih i sintetičkih ulja.

Takav bezpepelni spoj kao aditiv u mazivima s niskom fosfornom zastupljenosti korišten je pri poboljšanju antioksidacijskih svojstava u uljima za motore s unutrašnjim izgaranjem.

Poznato je da metal-ditiokarbonati poput onih navedenih u [5]: cink, bakar, antimon, bizmut i molibden ditiokarbonati sadrže poželjna

maziva svojstva uključujući i fizikalna svojstva zaštite protiv trošenja i antioksidacijskih svojstava.

U tom slučaju na antioksidacijska svojstva veliki kemijski utjecaj imaju metalni ioni.

Aditivi čiji je sastojak molibden također posjeduju odlična svojstva protiv oksidacije, ali i prihvatljive korozijske karakteristike.

Grupa navedenih metal-ditiokarbonata pokazala se kao izvrstan dodatak mazivima primjenjivih u kućištima koljenastih vratila motora.

3.1.1.3 Fosforni spojevi/komponente

Fosfor je vrlo dobar oksidacijski inhibitor. Često se koristio kao elementarna tvar dok se nije došlo do saznanja da fosfor ima korozivne posljedice na mnoge neferitne metale i metalne legure. Takva činjenica nas ne sprječava da iskoristimo antioksidacijske sposobnosti fosfora na način dodavanja istog u spoju sa nekim drugim elementom pa poznajemo i leticin kao jedan od fosfornih spojeva.

Navedeni leticin dobiven je kao nusprodukt preradom sirovog sojinog ulja, a spada u skupinu fosfatida.

Tako su neutralni i kiseli fosfatni esteri dobra zamjena za elementarni fosfor.

Prema [5] vidimo da su u automobilske industriji najčešće korišteni spojevi u zadnja tri desetljeća: Triaril-fosfit, trialkil-fosfit, alkil-aryl-fosfit, acid-dialkil-fosfit, trifetil-fosfit, di-isodecil-fosfit, tri-isodecil-fosfit, dilauril-fosfit; a kao dodatni antioksidansi dodaju se još i sekundarni amini i fenol blokatori.

Kako bi poboljšali kemijska svojstva antioksidacije poznajemo još i aluminijske, kalcijeve i barijeve soli alkalnih fosfornih kiselina.

3.1.1.4 Sumpor fosforne komponente

Pronalaskom sumpor-fosfornih komponenata došlo se do komponenti/spojeva koji su topljivi u ulju/mazivu te čine prekretnicu na tom polju inženjerstva.

Činjenica je da antioksidanti koji su bazirani na sumpor-fosfatnim spojevima imaju mnogo bolja kemijska i fizikalna svojstva no aditivi temeljeni samo na jednom od ova dva značajna spoja.

Kako navodi [5], najraširenije korišteni sumporov fosfat aditiv jest dialkil-ditio-fosfat koji se uobičajeno proizvodi reakcijom fosfatnog pentasulfida sa alkoholom kako bi tvorio ditio-fosforne kiseline.

Mnogi od tih alkohola daju i potrebnu stabilnost maziva kao sporedno svojstvo uz glavnu svrhu otapanja istih.

Tako [5] navodi da je za drugi dio reakcije potreban cink, barij, molibden ili kalcijev oksid.

U periodu od prošlih 60-ak godina cinkove soli dialkilnih-trofosfornih kiselina (ZDDP) našle su svoju primjenu kao najpovoljniji antioksidanti. Te kiseline su implementirane kao ključne komponente mnogih „paketa“ protiv oksidacije koji se mješaju u motorna ulja i ulja za transmisiju/prijenos.

U fizikalnom smislu „ZDDP“ primjese pokazale su se kao dobra preventiva trošenja strojnih dijelova u kontaktu. Također takvi uljni slojevi u mogućnosti su osigurati zaštitu protiv korozivnog utjecaja organskih kiselina nastalih tijekom oksidacijskog procesa.

3.1.1.5 Aromatske amino komponente

Topljivi u ulju organski amino i fenol spojevi kao što su pirogalol, galijeve kiseline, dibutilrescinol, hidrokvion, difenilamine, fenil-alfa-naftilamin i beta-naftol.

Takvi primjeri su služili jako dobro kao antioksidansi korišteni u svrhe turbinskih ulja, ali su kako navodi [5] pokazali slabu i ograničenu učinkovitost u primjeni motornih ulja.

Naglim napretkom tehnike i kemijskog inženjerstva pronalazili su se sve bolji i kompleksniji spojevi u domeni amino/fenol spojeva kao antioksidacijskih dodataka uljima i mazivima.

3.1.1.6 *Organski spojevi s bakrom*

Spojevi s bakrom u stanju su zaustaviti ili usporiti oksidaciju te su korišteni u svrhu oksidacijskih inhibitora. Takvi spojevi najčešće su različite izvedenice bakrovih soli a nadalje vidjet će se i zašto.

Kako se navodi u [5] bakar se smatra oksidacijskim pokretačem te njegova prisutnost u uljima korištenim za pogone prijenosa snage gdje fluid dolazi u dodir sa ležajevima u kojima je sadržana bakrena legura ili sa sintetičkim bakrenim lamelama spojki izaziva razdvojenost mišljenja znanstvenika i njihovu podjelu.

Tako je prikazana teorija koja kaže da produkti korozije uzrokovani bakrom dolaze iz vanjskog oštećenja bakrene površine te su isti ti spojevi katalizatori koji ubrzavaju i povećavaju omjer brzine oksidacije.

Ta teorija drži se principa da su bakrove soli antioksidanti kod navedene vrste reakcije oksidacije površine.

Kako bi povisili učinak bakrovih spojeva i njihovih antioksidacijskih svojstava potrebno je koncentraciju istih približiti na interval od 100 do 200ppm(što se može izraziti i kao mg/l) a preporučena vrijednost proizlazi iz navedene literature [5].

Zaključeno je raznim ispitivanjima da su bakreni spojevi u svrhu antioksidacijskih primjesa/dodataka učinkoviti pri kontroli stvaranja nepoželjnog ostatka/mulja u području visokih temperatura. Također zamijećeno je povišenje viskoznosti pri istim uvjetima koristeći samo izolirane bakrene spojeve.

3.1.1.7 *Borovi spojevi*

U svrhu smanjenja zagađenja okoliša bilo je potrebno pronaći spojeve i aditive koji će manje zagađivati, ali i davati ista, ako ne i bolja svojstva i poboljšanja u smislu otpornosti prema: trošenju, oksidaciji, trenju i ostalih negativnih svojstava popraćenih uslijed gibanja materijala na mjestu spojeva. Bor kao element u aditivima za maziva često se nalazi u spojevima koji mogu biti sa sumporom, fosforom, dušikom ili njihovom kombinacijom navedeno prema [5].

Mnogi su borovi spojevi s kisikom pokazali iznimne rezultate pri temperaturama oko 163°C pri prevenciji rasta viskoznosti maziva.

Važno je napomenuti da uslijed svih tih dobrih triboloških svojstava borovi spojevi nisu našli široku primjenu u industriji ulja i maziva.

Jedna od najvećih prekretnica i razloga njihove slabe primjene je velika podložnost i tendencija hidrolizi odnosno procesu u kojem se oslobađa netopljiva u ulju i abrazivna borova kiselina.

3.1.2 Cink Ditiofosfati (ZDDPs)

ZDDPs koriste se više od 50-ak godina u industriji maziva kao vrlo povoljni i više funkcionalni aditivi u domeni hidraulike, zupčaničkih ulja i masti, motornih ulja, prijenosnika snage i sl.

ZDDPs imaju dobru sposobnost u primjeni protiv trošenja, pri radu na srednje visokim tlakovima te su se pokazala kao vrlo dobra alternativa protiv korozije i oksidacije, drugim riječima služe i kao oksidacijski inhibitor.

Iz navedenih razloga nema im premca u industriji pri uspoređivanju uloženog i dobivenog te se masovno proizvode.

Jedan od niza mehanizama trošenja spriječen od strane ZDDP aditiva prema [5] jest smanjenje trošenja bregastih osovina u automobilskom motoru. Odnosno trošenje bregaste osovine proporcionalno je koncentraciji alkil-hidroperoksida u aditivu.

Iz gore navedenoga zaključuje se da se ZDDP koristi u motornom ulju kao aditiv protiv trošenja i oksidacije. Također valja napomenuti da postoji primarni i sekundarni ZDDP te se oba koriste u motornim uljima, ali sekundarni ZDDP je mnogo učinkovitiji po pitanju podmazivanja bregastih osovina nego primarni.

ZDDP se prema [5] često koristi u kombinaciji sa deterdžentima i disperzantima.

ZDDP je određen u motornim uljima te je zastupljen tek od 0.5-1.5% ovisno koji je alkilni lanac korišten.

Ograničenja:

Prema ILSAC (International Lubricants Standardization and Approval Committee) u motornom ulju GF3 gornja propisana granica udjela fosfora iznosi 0,1% kako bi se smanjio negativan utjecaj motornog ulja na emisiju ispušnih plinova. Za iduću seriju motornih ulja GF4 ta redukcija je još rigoroznija.

Ograničenja ZDDPs u uljima za hidrauliku su još drastičnija no kod motornih ulja. Za razliku od motornih ulja, ulja za hidrauliku imaju dozvoljen udio ZDDPs između 0,2 do 0,7%

U automobilskim zupčaničkim uljima ZDDPS su zastupljeni 1.5 do 4% u kombinaciji za inhibitorima korozije, EP agentima i sl.

3.1.3 *Bezpepelni fosfor*

Mnogo različitih vrsta molekula u kojima je sadržan fosfor ispitane su kako bi se utvrdila njihova svojstva protiv trošenja i izdržavanja visokog tlaka.

Fosfatna maziva korištena u funkciji protiv trošenja i izdržavanja visokog opterećenja i tlaka relativno su niske viskoznosti. Potreba za takvom vrstom maziva izričito je poticana od strane zrakoplovne i svemirske industrije .

Za te vrste industrije [5] navodi da su se svojim dobrim svojstvima pokazala 3 spoja koja su postali i komercijalno upotrebljivima:

- ISO 100 terti-arybutyl-fenil fosfat
- resorcinol tetra-fenil bisfosfat
- isopropilidene di-p-phenilene-tetraphenil bisfosfat

Bezpepelni fosfor koristi se još i u automobilskoj industriji. Zbog emisije ispušnih plinova iz motora proizvođači su dali mnoga **ograničenja** koja je potrebno ispuniti, a prema [5] nabrojana su samo neka od najvažnijih:

- smanjenje ZDDP sadržanog u aditivima te dodavanje bez-metalnog aditiva protiv trošenja na bazi fosfora.
- Kako bi se smanjili gubici u motoru koji su u uzročno-posljedičnoj vezi sa ispušnim plinovima preporuča se mazivo niže viskoznosti, što opet izaziva veću mogućnost prijevremenog trošenja nekih od najopterećenijih sustava u motoru.
- Pokušaji smanjenja pepela u ispušnim plinovima najviše kod Diesellovih motora navode nas na primjenu bez-pepelnih maziva. Što se više reducira pepeo u ispušnim plinovima to će se manje zagušiti filteri, katalizatori i ostali sustavi za pročišćavanje.

Iz navedenog gore lako se zaključuje da je bezpepelni fosfor kao aditiv moguće naći u širokoj primjeni i proizvodnji.

Najčešća uporaba istog je protiv trošenja i pri visokim tlačnim opterećenjima, a također je našao svoju primjenu i kao antioksidant, inhibitor hrđe, deterdžent, itd.

Valja napomenuti da zbog velikog niza zahtjeva automobilske industrije postavljenih na emisiju primjena bezpepelnog fosfora je dosta neizvjesna u bližoj budućnosti.

3.1.4 Deterdženti

Za primjenu u automobilske industrije zahtjevi su viši po pitanju otpornosti maziva na oksidaciju, promjenu temperature, indeks viskoznosti i samu viskoznost.

Jedno od kritičnih svojstava koje je potrebno zadovoljiti jest sposobnost otpornosti spajanja sa neželjenim produktima nastalim toplinskim i oksidacijskim propadanjem maziva. Često se događa uslijed ispuha, prolaženjem neželjenih ispušnih plinova kroz cilindar te dolazeći u dodir sa mazivom.

Rezultat takvog procesa u slučaju kemijske reakcije plinova i maziva su toplinski nestabilni produkti oksidacije. Ti isti nestabilni produkti imaju tendenciju odvajanja od primarnog spoja s mazivom stvarajući neželjeni talog i naslage. Takve naslage ukoliko se nađu na dosjednim mjestima (npr. cilindar i klip) su pogubne za rad motora. U tom slučaju dolazi do nemirnog rada motora, trošenja klipa te je onemogućeno prodiranje maziva na ključna mjesta dalje od naslage.

Nestabilnost i odvajanje od primarnog spoja maziva povezana je s velikim omjerom polarnih i nepolarnih molekula što ih prema [5] čini znatno manje topljivima ili ne topljivima uopće u baznoj otopini.

Do sad navedeni oksidacijski inhibitori, deterdženti i disperzanti svrstani su u glavnu grupu aditiva protiv taloženja, a i smatraju se stabilizatorima

Deterdženti u motornim uljima imaju dvije važne vrste kemijskih principa djelovanja. Prvi kemijski princip djelovanja jest neutralizacija kiselih produkata nastalih oksidacijom maziva i utjecajem topline, dok je drugi kemijski princip uklanjanje neutralnih visokopolarnih oksidacijskih spojeva.

Tako možemo reći da je zadaća deterdženata održavanje metalnih površina čistima, sprječavanje formiranja naslaga/taloga te neutralizacija korozivnih kiselina nastalih izgaranjem goriva u motorima.

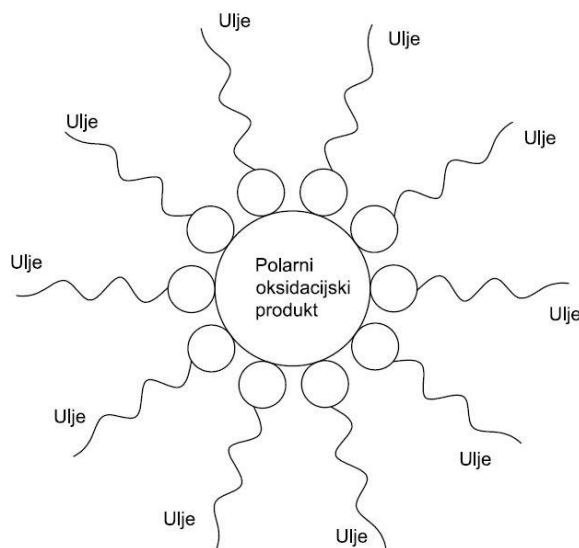
Taj način djelovanja smanjuje, ali i sprječava korozijski utjecaj kiselina na topljivost soli i dalje ostaje prilično mala.

Organski dijelovi deterdženata zovu se još i sapunima, a imaju svojstvo povezivanja sa solima kako bi ih uklonili iz većeg dijela maziva. Također sapuni imaju svojstva uklanjanja alkohola, aldehida i sličnih spojeva. Takva svojstva uklanjanja alkohola i nepoželjnih spojeva uvelike ispunjava jednu od zadaća aditiva, a to je održavanje metalnih površina čistima što je navedeno nekoliko odlomaka prije.

Zaključuje se da deterdženti nisu toliko uspješni kao disperzanti zbog male molekulske mase.

Sami deterdženti i disperzanti važan su dio svakog aditiva te isti zastupaju ~45 do 50% ukupnog volumnog udjela u aditivima za maziva pa su iz tog razloga našli primjenu u mazivima za motorna vozila, prijenosnike snage i kao fluidi za hidrauliku u traktorima.

Stoga prema navodima [5] ova vrsta aditiva neutralizira oksidacijom nastale kiseline i pomaže u sprječavanju nastajanja polarnih oksidacijskih produkata u većini maziva. Iz navedenog da se zaključiti kako deterdženti kao glavna primjesa aditivima i paketima aditiva kontroliraju nastanak korozije i hrđe te nastajanje nakupina smole u motorima koja uzrokuje ranije navedene naslage.



Slika 3.1 Uljna suspenzija polarne oksidacije prema slici u [5]

Deterdženti su primarnu svrhu našli u primjeni za motorna ulja i maziva što odgovara udjelu većem od 75% ukupnog korištenja deterdženata kao aditiva.

Najveći udio deterdženata kao aditiva u motornim uljima jest kod brodskih dizelskih motora. Glavni razlog tomu je što dizelsko gorivo za takve motore sadrži velik udio

sumpora koji se u ispušnim plinovima često pretvara u kiselinu koju je potrebno neutralizirati kako nebi oštetila unutrašnje dijelove motora.

Kako bi se ispitala učinkovitost deterdženata kao aditiva provode se razni testovi. Pa tako za Ottove motore pokretane benzinskim gorivom prema europskim standardima razlikujemo propisane standarde i testove:

- ASTM Sequence IIIE/IIIF i VE/VG Engine tests
- Peugeot performance TU3M High temperature tests
- MBM111 Black Sludge Test

Ti su svi navedeni testovi dio ACEA 2002. standarda.

Taj standard također uključuje ograničenje sumpornog pepela kao jednog od ključnih nepoželjnih spojeva.

Kod dizel motora za Europske standarde, ulja moraju proći testove poput:

VW1.6L TC diesel, XUD11BTE, MB0M364LA,...

Kod navedenih testova varijable pri provjeri su zapinjanje i lijepljenje prstenova klipa, čistoća klipa i porast viskoznosti.

3.1.5 *Disperzanti*

Disperzanti se razlikuju od deterdženata po nekoliko važnih svojstava.

3.1.5.1 *Sastav disperzanata*

Prema sastavu disperzanti ne sadrže metale za razliku od deterdženata čija baza znaju biti spojevi elemenata poput magnezija, kalcija, barija i sl. Za posljedicu deterdženti prilikom izgaranja ostavljaju nepogodan produkt izgaranja, pepeo što kod disperzanata nije slučaj.

3.1.5.2 *Kemijska svojstva*

Disperzanti nemaju svojstvo sprječavanja lošeg utjecaja kiselina nastalih izgaranjem. Drugim riječima ne mogu neutralizirati kiselinu. Iz toga se daje zaključiti da disperzanti većinom nisu niti malo lužnati (ester disperzanti) ili su jako malo lužnati (amid disperzanti).

3.1.5.3 *Fizikalno svojstvo*

Važno je napomenuti da molekulska masa disperzanta jest mnogo veća nego masa deterdženta te odlično ispunjava fizikalno svojstvo čišćenja i sprječavanja nakupina.

Također prema [2] disperzanti su definirani kao bezpepelni spojevi za sprječavanje flokulacije i koagulacije koloidnih čestica.

Za lakše razumijevanje same definicije važno je definirati ta tri pojma, pa tako slijedi:

3.1.5.4 *Koloidni sustav/čestice*

Sustav smatramo koloidnim ukoliko postoji ovisnost toga sustava o broju čestica, a ne o vrsti čestica. Kao jednostavan primjer uzima se vodena otopina vode i običnog deterdženta za domaćinstvo. Iz razloga veoma malih čestica u takvom sustavu pomoću običnog mikroskopa nemoguće je vidjeti i razlikovati koloidne tvari. Red veličina tih čestica je 1-200 nm dok je valna duljina svjetlosti 350-700nm što je znatno veća vrijednost.

3.1.5.5 *Flokulacija*

Flokulacija se još u laičkom rječniku može naći pod terminom okupljanja/nakupljanja čestica u svrhu stvaranja veće nakupine.

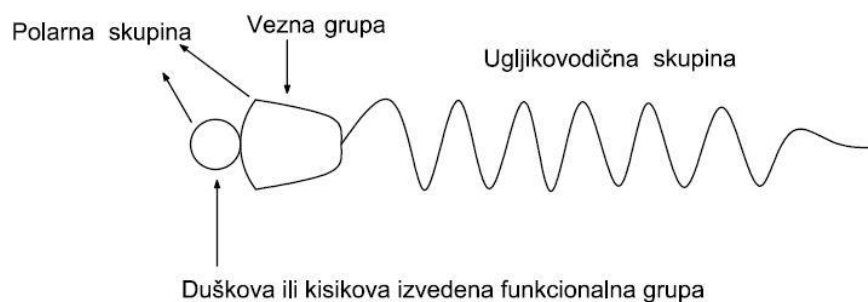
3.1.5.6 *Koagulacija*

U drugu ruku koagulacija predstavlja izbijanje naboja iz koloidnih čestica. Tako se neutralizirane čestice više ne odbijaju jedna od druge i mogu ostati okupljene (u ovom slučaju nataložene)

3.1.5.7 *Mehanizam djelovanja disperzanta*

Kako navodi [2] pomoću disperzanta teži se otapanju svega nepoželjnog što ne pripada mazivom ulju bez obzira na porijeklo, odnosno nebitno je jeli nepoželjni uključak/čestica vanjskog porijekla ili rezultat termičko-oksidacijskog procesa starenja maziva/ulja.

U [5] navodi se uključivanje neželjenih polarnih čestica u micele; sprječavanje nakupina u osnovnom mazivu ukoliko iste nastanu; smanjenje površinske/granične energije polarnih čestica kako bi spriječili njihovo prijanjanje na metalne površine;



Slika 3.2 Sastav disperzantske molekule prema [5]

Iz slike se vidi sastav disperzantske molekule koja se sastoji od ugljikovodične skupine, polarne skupine i veze (vezna grupa). Ugljikovodična skupina polimernog je podrijetla, a ovisno o molekulskoj masi razlikujemo polimerne disperzante i disperzante polimere. Polimerni disperzanti u tom slučaju imaju manju molekulsku masu nego disperzanti polimeri. **Polimerni disperzanti** često nastaju iz različitih olefina ili njihovom kombinacijom. Tako je lako moguće pronaći u sastavu polimernih disperzanata poli-iso-butilene, poli-alfa-olefine te njihovu mješavinu. Valja napomenuti da disperzanti izvedeni od poli-iso-butilena imaju najveću zastupljenost. **Disperzanti polimeri** često se nazivaju disperzanti za regulaciju viskoznosti (DVM) i disperzanti za poboljšavanje viskoznosti (DVII). Polimerna podloga za izvođenje DVM sadrži molekule visoke molekulske mase (olefin kopolimere – OCP) kao što su etilen-propilen kopolimeri, polimetalkristali, stiren-ester polimeri itd. Polarna grupa disperzanata polimera često je izvedena od dušika ili kisika kao glavnog spoja. Valja napomenuti ograničenje na kisikom izvedene fosfonatne esterske disperzante koji su bili popularni jedno vrijeme, ali su trajno izbačeni iz motornih ulja zbog strogih ograničenja na fosfor koji znatno povećava emisiju ispušnih plinova.

3.2 Aditivi za stvaranje površinskog sloja

Kruta maziva su zapravo maziva za formiranje površinskog sloja. Kruta maziva posjeduju veću adheziju te prijanjaju bolje na glatku metalnu površinu za razliku od tekućih maziva. Našla su primjenu u industriji gdje to nisu uspjela tekuća maziva. Takva područja primjene su naprimjer interakcija dvaju tijela u relativnom gibanju pod velikim opterećenjem. Uzmemo li u obzir da bi takva vrsta opterećenja mogla lako istisnuti tekuće mazivo te se iz tog razloga da lako zaključiti zašto su krute masti i maziva u ovoj domeni poslužili svrsi.

Također kruta maziva i masti se koriste pri visokim temperaturama gdje postoji mogućnost oksidacije i dekompozicije tekućih maziva.

Kruta maziva uspješnu svrhu pronašla su i kod rastavljivih spojeva (vijčani spojevi, spojevi klinom, itd.) u svrhu brtvljenja i smanjenja trenja kod spojeva cijevi.

Kruta maziva efektno zaštićuju površinu od trošenja i opterećenja kod zupčaničkih ulja, a ta svojstva kako navodi [5] najviše su zastupljena kod nisko-viskozni baznih ulja za zupčanike.

Uvjeti koje kruto mazivo mora postići prema [5] su:

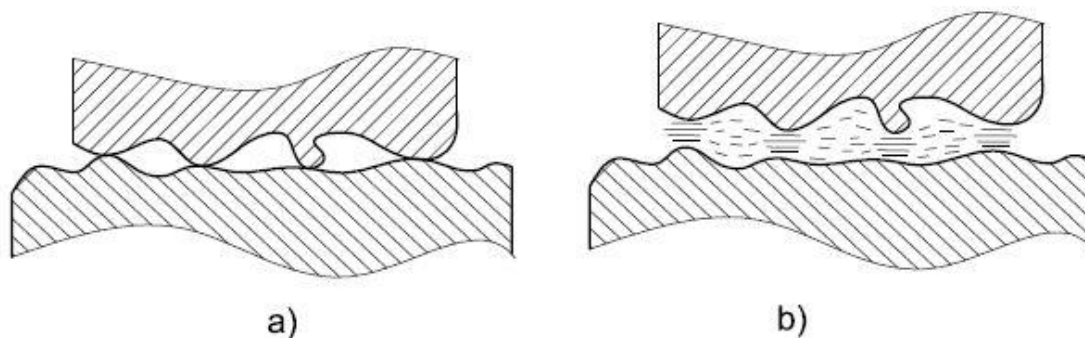
Čvrstoća popuštanja: kako to navodi [5] odnosi se na silu potrebnu za probijanje kroz mazivo ili njegov film. Kada ovaj problem promatramo u praksi ukoliko opterećenje djeluje okomito na površinu potrebno je izabrati mazivo visoke čvrstoće popuštanja. U drugu ruku ako postoji klizanje dvaju površina odnosno opterećenje u smjeru gibanja, tada se preporuča mazivo niske čvrstoće popuštanja kako bi trenje bilo što manje.

Prijanjanje na podlogu (Adhezija): Mazivo mora biti takvo da ima svojstvo prijanjanja na podlogu i zadržavanja na istoj određeni vremenski period. Ukoliko adhezijske sile popuste i ne zadovolje potreban vremenski period sustav će rezultirati nezaštićenim površinama u relativnom gibanju što može dovesti do ozbiljnih oštećenja.

Kohezija: Kohezija opisuje dobre međumolekulske veze u sustavu maziva. Ključne su pri povezivanju molekula unutar maziva kako bi isto bilo konzistentno i stvorilo viskoznu masu koja je u mogućnosti zadržati se na površini čineći zaštitni sloj i pri tome se ne rasipajući.

Kohezija općenito označava jačinu međumolekulskih veza promatranog sustava, te se da zaključiti da kruta tijela imaju izvrsna kohezijska svojstva odnosno međumolekulske veze su im iznimno jake. Ta jačina veza opada kod tekućih tvari dok je kod plinovitog stanja najmanja.

Orijentacija: Na čestice maziva postavljen je zahtjev orijentacije. Bilo bi dobro i teži se u praksi orijentaciji čestica koja će se poklapati sa smjerom djelovanja naprezanja kako bi trenje bilo što manje.



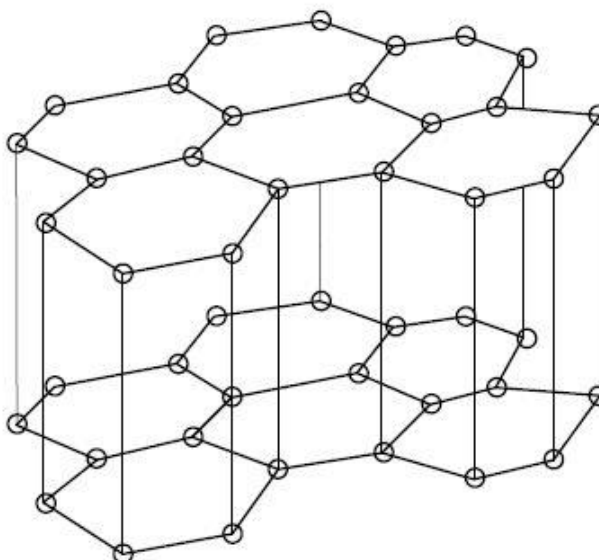
Slika 3.3 a) površinska hrapavost, b) primjena krutog maziva [5]

Plastičnost: Mazivo ne smije doživjeti i podleći plastičnoj deformaciji kad se opterećenje direktno primjeni okomito na smjer gibanja. Drugim riječima kruto mazivo mora imati svojstva koja omogućuju izdržavanje kontakta između dvaju površina tako da sloj maziva ostane konzistentan i neprekinut.

Kruta maziva općenito imaju kao svoju osnovu jedan od nabrojanih spojeva koji pridonosi njihovim glavnim svojstvima:

3.2.1 Grafit

Na mikro razini grafit je načinjen od mreže šesterokutno povezanih policikličkih ugljikovih atoma kompletno složenih u heksagonalnu rešetku. Van der Waalsove veze drže na okupu planarne heksagonske rešetke čineći trodimenzijsku strukturiranu mrežu.

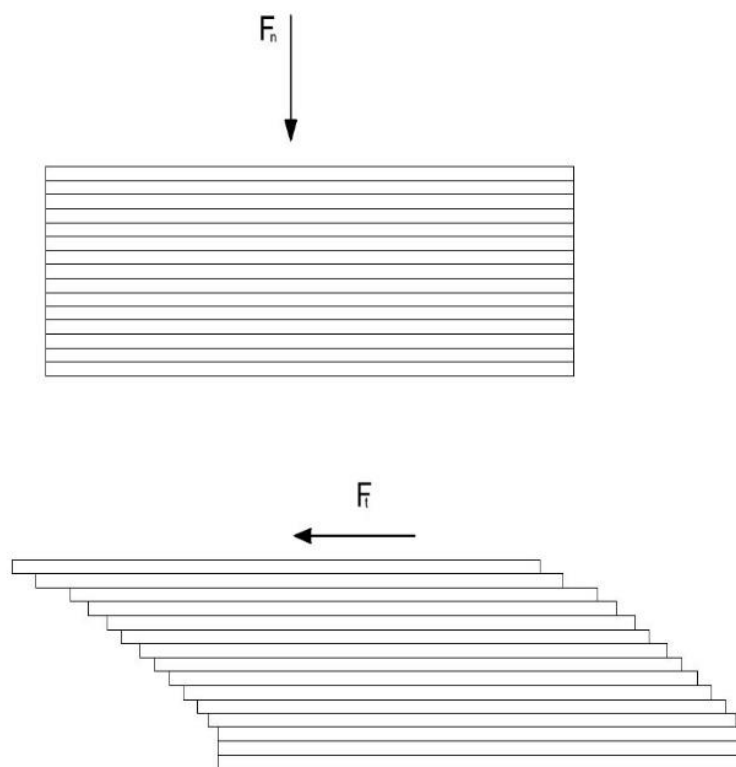


Slika 3.4 Grafitova rešetka prema [5]

Iz priložene slike jasno se vidi da opterećujući rešetku okomito na planarno raspoređene šesterokutne spojeve zbog jakih kovalentnih veza ista može izdržati

prilično velika opterećenja uz postojanu konzistentnost sloja maziva. Drugim riječima bez problema je omogućeno nošenje sile okomite na heksagonalnu rešetku.

No ukoliko se ista trodimenzijska rešetka optereti silom paralelnom sa heksagonalnu planarnu rešetku dolazi do pucanja van der Waalsovih veza i smicanja.



Slika 3.5 Paralelno opterećenje grafitove rešetke prema [5]

3.2.2 Molibden disulfid

Molibden disulfid (MoS_2) drugi je po zastupljenosti bazni sastojak krutih maziva.

Prilično je star i od davnina industriji maziva poznat spoj. Dobiven je iz rude granita, odnosno pronađen je u tankim i sitnim procjepima rude granita. Čistoća samog molibdenovog disulfida je oko 98% nakon prerade prema [5].

Za razliku od grafita, MoS_2 ima nizak faktor trenja kao unutrašnje svojstvo, dok je grafitu potrebna apsorpcija vode kako bi isto svojstvo ostvario.

Upravo kao i prethodno naveden grafit MoS_2 ima isto heksagonalnu kristalnu rešetku u kojoj su planarni heksagonalno poredani Mo atomi isprekidani sa dva sloja sumporovih atoma.

Slično kao i kod grafita veza između heksagonalnih mreža je slaba van der Waalsova, dok između atoma molibdena i sumpora stoje čvrste kovalentne veze.

Vrlo slično heksagonalna rešetka podnosi opterećenje kao i grafitova rešetka, jer se smično opet opterećuju slabe van der Waalsove veze dok okomito opterećenje s lakoćom preuzima heksagonalna mreža atoma molibdena i sumpora.

3.2.3 *Boron nitrid*

Boron nitrid prema [5] klasificiran je kao keramičko mazivo sa jedinstvenim svojstvima.

Boron nitrid korišten je u jedinstvene svrhe gdje očekivanja ne zadovoljavaju MoS_2 i grafitno mazivo. Uz navedeno također ima dobro svojstvo otpornosti na vrlo visoke temperature te mu je radna temperatura od 1200°C prema [5]. Također postoji još jedno iznimno termodinamičko svojstvo u domeni dobrog provođenja topline, što ga svrstava u grupu maziva za primjenu u pogonima gdje je potrebno instantno odvođenje topline.

Tablica 3.1 Svojstva Heksagonalnog Boron Nitrida prema [5]

Svojstvo	Iznos
Koeficijent trenja	0,2-0,7
Boja	Bijela
Kristalna struktura	Heksagonska
Gustoća	2,2-2,3 g/cm ³
Radna temperatura	1200°C
Koeficijent provođenja topline	~55W/mK
Veličina	1-10μm

3.2.4 *Poli-tetra-fluor-etilen (PTFE)*

Strukturom je sadržan od uzastopno spojenih lanaca $-(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_n-$

U usporedbi s grafitom, molibden disulfidom i boron nitridom PTFE nema strukturiranu slojevitou rešetku.

Svojstva PTFE kao maziva po navodima [5] su izražena zbog visoke točke omekšavanja samog poli-tetra-flor-etilena. Naprimjer ukoliko poraste temperatura uslijed trenja između dvaju površina PTFE zadržava svoju izdržljivost i u mogućnosti je podmazivati te djelovati kao mazivo.

Varijable utjecajne na svojstva PTFE maziva su molekularna masa i veličina čestica.

Svojstvo niskog koeficijenta trenja postoji iz razloga glatkog profila molekula u polimernim lancima, što uzrokuje lagano dosjedanje i klizanje površina u kontaktu.

Tablica 3.2 Svojstva PTFE prema [5]

Svojstvo	Iznos
Koeficijent trenja	0,04-0,1
Talište	327°C
Radna temperatura	~260°C

3.3 Aditivi protiv trošenja i EP aditivi

Svi strojni dijelovi rade pri određenom dinamičkom kontaktu na dosjednim mjestima. Teorijski se pokušava postići pri većim brzinama vrtnje uspostavljanje hidrodinamičkog sloja koji će dijeliti dvije površine kako bi iste ostale van kontakta.

Obrnuto teorijskom shvaćanju i težnji u praksi često sve izgleda drugačije. Razlike u brzinama vrtnje na određenim vremenskim intervalima kao i druge nepredviđene promjene i odstupanja uzrokuju nekonzistentnost i nemogućnost formiranja hidrodinamičkog filma koji štiti od trošenja. Uslijed takvog odvijanja događaja lako dolazi do nepoželjnog kontakta dvaju površina u gibanju. Tu stupaju na snagu aditivi protiv trošenja i EP aditivi.

Kako danas nije potpuno raščišćena i točno poznata razlika između ove dvije vrste aditiva, oni se opisuju kao ista grupa aditiva uz naznake nekih uočljivih različitosti.

O toj razlici između aditiva protiv trošenja i EP aditiva možemo govoriti samo iz konteksta primjene istih u industriji. Aditivi protiv trošenja se prema toj kategorizaciji koriste u svrhu nadomještanja filma maziva kada isti padne ispod dopuštene vrijednosti.

U drugom slučaju EP aditivi imaju svrhu reagiranja prilikom naglog i ozbiljnog pada filma maziva gdje im je uloga očuvati strojne dijelove od zaribavanja, brazdanja i sličnog intenzivnog mehaničkog uništavanja površine.

Također je važno napomenuti da EP aditive često nazivamo i aditivima protiv zaribavanja. Neki od njihovih nedostataka su velika reaktivnost, negativni efekti oksidacije prilikom korištenja u nekim vrstama ulja, mogućnost korozivnog djelovanja prema neferitnim materijalima te smanjenje životnog vijeka trajanja otpornosti površina (ležajeva i zupčanika) protiv zamora.

Već prije spomenuti ZDDP's su uz već opisanu svrhu u aditivima protiv taloženja također korišteni i najzastupljeniji kao aditivi protiv trošenja u motornim uljima i uljima za mjenjače automobila.

3.3.1 *Sumporirani aditivi*

Svrha sumporiranih aditiva jest smanjiti pritisak i ublažiti kontakt metal-metal. Sa porastom sumpora raste i korisnost aditiva. Moguće je zaključiti da povišenjem udjela sumpora aditiv mnogo bolje izvršava svoju funkciju. Prilikom obogaćivanja maziva/aditiva sumporom treba obratiti pažnju u kojoj mjeri ga unosimo kako bi izbjegli negativan efekt korozije i termičke nestabilnosti.

U pravilu kao EP aditiv možemo promatrati svaku tvar koja se može raspasti uslijed ulaganja energije i naprezanja kao što su toplina te dozvoliti slobodnim valencijama sumpora spajanje sa čelikom.

3.3.1.1 *Olefini sa dodatkom sumpora/Sumporizirani olefini*

Sumporizirani olefini dobivaju se tretiranjem olefina sumporom. Što se više sumpora ulaže u tom procesu to je veća njegova zastupljenost u konačnom produktu sumporizacije.

Prikladni alfa olefini za ovakvu reakciju i obogaćivanje sumporom su: buteni, penteni, hekseni i viši alfa olefini kao što su okteni itd.

Veoma bitna iznimka je izobutilen koji ima veliku reaktivnost na sumporne reagense (visoka konverzijska stopa), ali također u mogućnosti je sudjelovati u proizvodnji jako stabilnih sumporiziranih produkata kompatibilnih sa mnogo vrsta maziva.

Iz tog razloga sumporizirani izobutilen (SIB) najčešće je i najpovoljnije rješenje u industriji EP aditiva u mazivima.

Sumporizirani olefini imaju važnu ulogu kao bezpepelni sumpor/fosfor aditivi prema navodima [5]. Takvi sumporizirani olefini su našli primjenu kao EP aditivi u automobilskim i industrijskim zupčaničkim uljima. Sumporizirani olefini (sumpor/fosfor EP aditivi) baziraju se na bezpepelnim i bezkloridnim komponentama. Također imaju i veoma visoku toplinsko oksidacijsku stabilnost i zastupljeni su u domeni inhibitora hrđe.

Sumpor sprječava kontakt između dvaju površina stvarajući međufilm. Na taj način sumporizirani olefini uspješno smanjuju i u neku ruku eliminiraju trošenje metalne površine uz nepovoljno zaglađivanje iste.

Sumporizirani olefini našli su primjenu još i u ostalim granama industrije kao što su ulja za brodostrojarstvo te ulja za transmisiju u traktorima.

Tablica 3.3 Svojstva tipičnih površina u kontaktu prema [5]

Površina	Koeficijent trenja
Metal-Metal	0,78
FeS-FeS	0,39
Bakar-Bakar	1,21
CuS-CuS	0,74

3.3.1.2 Sumporizirani esteri i ulja/masti

Sumporizirani esteri danas se rade iz ulja povrća sa jednom ili više dvostrukih veza. Najčešće su kemijski izgrađeni od nezasićenih masnih kiselina kao što je oleinska kiselina te esterizirane kiseline sa alkoholom (npr. metanolom).

Svojstvo izdržavanja visokih opterećenja sumporiziranih ulja usko je povezano sa varijablom udjela sumpora u aditivu.

Za EP karakteristike [5] navodi kako sumporizirani esteri imaju dodjeljen mali udio bezmasnih kiselina po površini. To su male polarne čestice koje se često apsorbiraju u metalnu površinu, a uloga im je sprječavanje i prevencija uništavanja metala uslijed visokih tlakova i propadanja filma maziva na kontaktu površina.

Sumporizirane masti i esteri koriste se u traktorskim transmisijskim konstrukcijama kao i masti.

Za aditive sa udjelom sumpora da se zaključiti da što veći sumporni udio posjeduju to im proporcionalno rastu svojstva protiv trošenja i svojstva pri visokom tlaku (EP). Također ukoliko sumporni udio raste obrnuto proporcionalno ovise antioksidacijska svojstva, te ista padom udjela sumpora rastu.

3.3.2 Fosforni aditivi

Fosforni aditivi u mogućnosti su pružiti izvanredna svojstva zaštite protiv visokih tlakova i kontakta metal-metal. Za razliku od sumpornih aditiva, ovi aditivi imaju dobru kontrolu korozije.

Usprkos nekim dobrim značajkama fosforni aditivi ne mogu u mnogo slučajeva zamijeniti aditive sa dodatkom sumpora. Specifičnost za fosforne aditive su primjena pri malim brzinama i na izrazito hrapavim površinama.

3.3.2.1 Fosfatni esteri

Fosfatni esteri su našli svoju primjenu u procesima i pogonima koji rade pri visokim temperaturama. Da se zaključiti da su stabilni pri visokim temperaturama i imaju izvrsna vatrootporna svojstva uz već dobra svojstva protiv trošenja.

Fizikalna svojstva variraju i ovise o više faktora, pa tako fosfatni esteri ovisno o sastavu mogu biti topljivi i netopljivi u vodi te nisko-viskozni. Fosfatni esteri uz već navedene pozitivne faktore ograničeni su sa lošim svojstvima pri niskim temperaturama, indeksom viskoznosti itd.

Ako uzmemo za primjer iz [5] trioril-fosfati su bolji no trialkil fosfati zbog veće termostabilnosti.

Za kemijska svojstva fosfatnih estera valja napomenuti njihovu topljivost, ali i veliku agresivnost prema bojama, gumama i plastici.

3.3.2.2 Fosfiti

Uz svoja dobra svojstva kontrole oksidacijskog propadanja i raspadanja maziva, eliminacije hidroperoksida, usporavanja tamnjenja maziva s vremenom, ograničenja fotodegradacije ima i dobra svojstva protiv trošenja materijala.

Fosfiti prema [5] su skloni hidrolizi dok su izloženi vlažnoj atmosferi ili vlazi u mazivu. Također intenzitet hidrolize ovisi o temperaturi okoline i o udjelu vlage odnosno sa udjelom vlage intenzitet hidrolize proporcionalno raste.

Općenito su tekući fosfiti mnogo stabilniji no kruti zbog površine koja može pokupiti vlagu iz okoliša.

Iznimno su se dobrima pokazali dialkil/dioril hidrogen fosfati koji daju najbolje rezultate za male brzine i velike momente.

Važno je još spomenuti nekoliko aditiva iz fosforne skupine:

Dialkil-alkil-fosfati: uz svoju ulogu kao aditivi u otopinama i nisko-temperaturnim tekućinama također su se iznimno pokazali kao dobri stabilizatori, aditivi protiv pjenjenja i kao aditivi za izlučivanje teških metala.

Kiseli fosfati: Kiseli fosfati dobra su „konkurencija“ dialkil fosfatima u području protiv trošenja i pri visokim tlakovima. Također poput fosfita teže hidrolizi u vlažnoj atmosferi. Primjenu su našli kao inhibitori hrđe i aditivi protiv trošenja, ali nisu stekli popularnost u praksi.

3.3.3 *Sumpor-fosfori aditivi*

Najvažnija im je svrha osigurati zaštitu pri kontaktu metal-metal i pri visokim tlakovima. Već spomenuti, svestrani cink-ditiofosfati (ZDDP) prikazani su kao najbolji aditivi protiv trošenja i pri visokim tlakovima u motornim uljima [5].

Postoje i drugi oblici primjene navedeni u [5] kao što su u insekticidima, pri ubrzavanju vulkanizacije i sl.

3.3.3.1 *Bezpepelni ditio-fosfati*

Svestranost ovih aditiva i nije nešto zamijećena kako je to u ranije prikazanim ZDDP aditivima, ali ispunjavaju svrhu aditiva protiv trošenja i pri visokim tlakovima/EP aditiva.

Zbog loših antikorozijskih svojstava ne primjenjuju se baš u motornim uljima, ali su zastupljeni kao aditivi u sustavima automobilske transmisije, zupčaničkim uljima i kao masti.

3.3.3.2 *Bezpepelni fosforotioati i tiofosfati*

Proizvode se hidrolitičkim raspadom fosfornih sulfida i često su nestabilni u vodi, a hidroliza vodi do odgovarajućih oksid spojeva.

Fosfor-sumporne komponente često su termički manje stabilne od njihovih pandana oksid spojeva. [5]

Upotrebljavaju se kao zamjena za nestabilne ditio-fosfate u praksi gdje metal nije poželjan pratilac u mazivima. Pružaju termičku stabilnost i dobra svojstva protiv trošenja i kao EP aditivi.

3.3.4 *Sumpor-dušični aditivi*

Glavna i najzastupljenija grupa sumpor-dušičnih aditiva su ditio-karbamati. Primjenjuju se pri teškim opterećenjima i velikim tlačnim silama/tlakovima.

3.3.4.1 *Ditio-karbamati*

Imaju odlična svojstva vezanja s metalom. Ditiokarbamati osim primjene u industriji maziva dobro služe pri ubrzavanju procesa vulkanizacije.

Ditiokarbamati mogu nastati iz reakcije dialkil-amina, ugljičnog disulfida i organske podloge. Za organsku podlogu uobičajeno je uzeti olefine, epoksidi ili diene.

Iznimno visoke cijene ih sprječavaju da se probiju na tržištu kao široko primjenjivani aditivi.

U domeni bezpepelnih ditio-karbamata postoji široka svestranost svojstava. Iz tog razloga se bezpepelni ditio-karbamati koriste kao aditivi protiv trošenja, EP aditivi, antioksidansi i deaktivatori metala.

3.3.5 *Fosfor-dušični aditivi*

Koriste se kao i ostali aditivi protiv trošenja i velikog pritiska (EP) no u široj primjeni su zbog dvostruke funkcije. Služe protiv trošenja i kao dodatak protiv hrđe i korozijskog utjecaja.

Aditivi trenutno dostupni na tržištu su kemijski bazirani na amino-ditio-fosfatima, amino-thio-fosfatima, amino-fosfatima i fosfor amidima. [5]

3.3.5.1 *Amino fosfati*

Ovu grupu aditiva važno je opisati jer su najzastupljeniji u skupini fosfor-dušičnih aditiva korištenih u multifunkcionalne svrhe.

Kemijski su proizvedeni tretiranjem fosforne kiseline sa alkilom ili oril-aminima.

Intenzivno i mnogo su korišteni u industrijskim uljima, mastima i automobilskim mjenjačima, a prilikom testiranja protiv hrđanja (ASTM D665 i CRC L-33) pokazali su izvrsna svojstva. [5]

3.3.5.2 *Amino-thiofosfati i dithiofosfati*

Česti su sastojci motornih ulja, ali zbog velike aktivnosti i niske stabilnosti nisu se našli u širokoj primjeni.

Također kao i amino-fosfati posjeduju dobra antikorozivna svojstva te svojstva protiv trošenja.

3.3.6 *Dušični aditivi*

Jako su slabo zastupljeni i samo nekoliko vrsta i izvedenica dušičnih aditiva ima svojstva zaštite protiv trošenja. Toj maloj skupini aditiva nametnuta su ograničenja te dobro rade samo u specifičnim i odabranim uvjetima.

Tek u kombinacijama sa sumporom, fosforom, boronom mogu postići zadovoljavajuća svojstva protiv trošenja i svojstva EP aditiva.

3.4 Aditivi za kontrolu viskoznosti

Najpoznatiji aditivi za djelovanje na indeks viskoznosti prema [2] su polimetakrilati (acyloidi) i poliizobuteni (opanol). Ušli su u primjenu kada je zahtjev na hidraulička ulja bio što manja promjena viskoznosti sa promjenom temperature.

U industriji vidimo njihovu veliku važnost kod viskometrijskih karakteristika motornih ulja. Ta viskometrijska svojstva mogu se svesti na niz zahtjeva, redom:

- Održavanje prilično ujednačene viskoznosti pri visokim temperaturama.
- Potrebna konzistentnost i postojanost tekućeg ulja na niskim temperaturama kako bi se motor mogao pokrenuti bez previše gubitaka i s malim trenjem.
- Također pri velikom opterećenju i visokim tlakovima potrebna je postojanost filmskog sloja.

Ukoliko u mineralnom ulju otopimo makromolekule polimera za poboljšanje indeksa viskoznosti dobivamo koloidni sustav u kojem djeluju dvije vrste sile:

- **Intermolekularne sile:** Intermolekularne sile su neproporcionalne sa intramolekularnim silama, odnosno s povećanjem intermolekularne sile pada iznos intramolekularne sile i obratno.
Ovaj mehanizam ima znatno povećanje viskoznosti ako je unutarnji volumen makromolekula posljedica povećanja spajanja molekula otapala sa molekulama polimera.

- **Intramolekularne sile:** Intramolekularne sile djeluju u samoj molekuli, a ustvari smanjuju sile između polimera i otapala što za rezultat daje neznatan porast viskoznosti.

Utjecaj na obje vrste sila vrše dva faktora: temperatura i kvaliteta otapala za disperziranje polimera. Odabirom dobrog otapala i povećanjem topivosti polimera postiže se visoka viskoznost dok vrijedi obrat za postizanje niske viskoznosti.

Valja napomenuti da postoji i veliki utjecaj temperature na viskoznost. Pri višoj temperaturi rezultat je povećanje viskoznosti ukoliko koristimo loše otapalo. Pa tako vrijedi da kod dobrih otapala povišenje temperature ne utječe pretjerano na indeks viskoznosti.

3.5 Aditivi za sniženje točke tečenja

Definirani su kao vrsta aditiva za sniženje najniže temperature pri kojoj bi ulje prikazalo svojstva tečenja.

Deparafinizacijom [2] poboljšavamo svojstva tečenja ulja na niskim temperaturama. Također postoji mogućnost otklanjanja svog parafina iz baznih ulja. Zbog veoma skupog procesa deparafinizacije i duboke parafinizacije ista se provodi na temperaturnoj razlici od 8 do 18°C [2]. Svako iduće i dalje djelovanje na točku tečenja postiže se aditivima za sniženje točke tečenja. Ti aditivi ne utječu na temperaturu izlučivanja parafina, no utječu i modificiraju vanjski oblik i veličinu kristala.

Aditivi za sniženje točke tečenja čine temperaturnu razliku između točke tečenja i točke zamućivanja većom od 10°C.

Najpoznatiji takvi aditivi u svrhu sniženja točke tečenja su dugolančani alkil-fenoli i dialkil-esteri ftalne kiseline. Njihovu djelotvornost moguće je povećati uz povećanje broja alkil grupa te paralelnim povećanjem dužine lanca. [2]

Neki poznatiji aditivi za sniženje točke tečenja su još i kopolimeri vinilacetata i etilena.

3.6 Aditivi protiv pjenjenja

Najpoznatiji aditivi protiv pjenjenja su poliksilaksani odnosno aditivi sa poliksilaksanskom bazom, često laički nazivani silikonima.

Tekući silikoni najveću korisnost poznaju u intervalu koncentracije 0.0001 do 0.001%. Zahtjevi postavljeni na tekuće silikone jest njihova **netopljivost** u ulju, mogućnost fine dispergacije radi stabilnosti i niža površinska napetost od ulja.

Uloga im je sprječavanje pjenjenja koje može biti uzrok prekidu podmazivanja, povećanoj potrošnji i većoj brzini oksidacije maziva [2].

Unatoč svemu navedenom, problematika pjenjenja je krajnje apstraktna pojava koja ne poznaje neki predložak ponašanja i ne postoji špranca kojom možemo utvrditi uzroke pjenjenja. Često je pojava pjenjenja uzrok sam za sebe. Zaključuje se da je pjenjenje iznimno kompleksna pojava.

Jedan od zanimljivih fenomena i paradoksa u praksi su dva ulja koja zasebno ne poznaju i ne stvaraju pojavu pjenjenja, ali njihovom kombinacijom pjenjenje je itekako izraženo [2].

Spojevi poput polietilen glikola, etera i sulfida također imaju svojstva protiv pjenjenja ali nisu našli široku primjenu poput poliksilaksanskih spojeva.

3.7 Inhibitori korozije

Inhibitori korozije koriste se u gotovo svakom mazivu. Glavna im je uloga sprječavanje propadanja metalnih površina uslijed djelovanja kisika, vlage i drugih agresivnih spojeva [7].

Takva štetna atmosfera i okolina rezultat su primjerice izgaranja u motorima s unutarnjim izgaranjem. Veliki tlakovi i opterećenja u kombinaciji sa izrazito korozivnom atmosferom ispušnih plinova i termodinamičkih procesa rezultira korozijom metalnih površina.

Samo bazno ulje već formira zaštitni sloj, ali često taj sloj nije dovoljan. Zato se poseže za aditivima koji će služiti kao inhibitori korozije, a isti su postali prijeko potrebni i nezaobilazan dodatak svakom mazivu.

3.7.1 *Mehanizam djelovanja inhibitora korozije*

Aditivi protiv korozije su molekule sa dugačkim alkilnim lancima i polarnim grupama. Te polarne grupe imaju svojstvo adsorpcije na metalne površine čineći gusti zaštitni sloj.

Često postoji mogućnost da inhibitori korozije ne budu potpuno kompatibilni, odnosno da reduciraju ili potpuno ponište djelovanje drugog važnog aditiva.

U domeni inhibitora korozije najzastupljeniji su **aditivi protiv hrđe**.

4 Primjena aditiva za maziva u motornim vozilima

4.1 Aditivi u automobilskim motornim uljima

Sve vrste ulja za automobilske motore koriste kao standard aditive za smanjenje taloženja, disperzante, deterdžente i oksidacijske inhibitore.

Aditivi za utjecanje na trenje (modifikatori trenja) prema [6] koriste se samo u Ottovim motorima kako bi se zadovoljilo ograničenja postavljena od CAFE(Corporate Average Fuel Economy).

Aditivi za sniženje tecišta dodaju se svim uljima koja su predviđena za primjenu u klimatski hladnim krajevima.

Također aditivi za kontrolu viskoznosti dodaju se isključivo u automobilska ulja kako bi se postigla multigradnost istih. Ukoliko se očekuje velik udio vlage kao produkta izgaranja dodaje se još i aditiv protiv pjenjenja.

Ukratko automobilska ulja formulirana su kako bi držala dijelove motora čistima, posjedovala otpornost na oksidaciju, štitila motor od hrđe, trošenja i drugih vrsta korozije i negativnih utjecaja.

Od motornih ulja za automobile očekuje se dobra viskoznost pri visokim i niskim temperaturama kako bi pri niskim temperaturama motor lakše upalio uz što manje štete i gubitaka, a pri visokim temperaturama bio kvalitetno podmazivan.

Prema [6] navode se idući sadržaji u aditivima za Ottove i Dizelske motore:

4.1.1 *Aditivi u mazivima za Ottove motore*

1.) Prvi primjer aditiva za motorna ulja Ottovih motora i njihove zastupljenosti:

- 5,0% Alkenilsuccinimidnog disperzanta
- 2,8% mješavina deterdženta kalcija i magnezijeva sulfonata
- 1,4% primarnog i sekundarnog iz alkohola izvedenog ZDDP aditiva protiv trošenja
- 0,45% fenol i arilamin mješavine oksidacijskog inhibitora
- 6,5% olefin kopolimernog aditiva za kontrolu viskoznosti
- 10 ppm metil-silikonskog inhibitora pjenjenja.
- Za balans se koristi bazno ulje

2.) Drugi primjer aditiva za motorna ulja Ottovih motora i njihove zastupljenosti:

- 5,0% Alkenilsuccinimidnog disperzanta
- 1,6% mješavina deterdženta kalcija i magnezijeva sulfonata
- 1,8% neutralnog sulfonata (sapun)
- 1,2% primarnog i sekundarnog iz alkohola izvedenog ZDDP aditiva protiv trošenja
- 0,15% inhibitora korozije
- 0,05% sorbitan oleata, modifikator trenja
- 0,25% poli-etoksiliranog poliola deemulgatora
- 6,5% olefin kopolimernog modifikatora viskoznosti
- 10 ppm metil silikonskog inhibitora pjenjenja
- Za balans se koristi bazno ulje

3.) Treći primjer aditiva za motorna ulja Ottovih motora i njihove zastupljenosti:

- 2,3% Alkenilsuccinimidnog disperzanta
- 0,89% mješavina deterdženta kalcija i magnezijeva sulfonata
- 0,88% primarnog i sekundarnog iz alkohola izvedene ZDDP aditiva protiv trošenja
- 0,90% fenol i arilamin mješavine oksidacijskog inhibitora
- 0,20% sulfuriziranog olefina u svrhu oksidacijskog inhibitora i agenta protiv trošenja
- 0,20% karboksilnog modifikatora trenja izvedenog iz kiseline
- 0,95% olefin kopolimernog modifikatora viskoznosti
- 0,09% modifikatora točke tecišta
- 90 ppm metil silikonskog inhibitora pjenjenja
- Za balans se koristila API Grupa II baznog ulja

4.1.2 *Aditivi u mazivima za Dieselove motore*

1.) Prvi primjer aditiva za motorna ulja Dieselovih motora i njihove zastupljenosti:

- 5,5% Alkenilsuccinimidnog disperzanta
- 5,5% mješavina deterdženta kalcija i magnezijeva sulfonata
- 1,0% primarnog i sekundarnog iz alkohola izvedene ZDDP aditiva protiv trošenja
- 0,6% mješavine fenola i sulfida/polisulfida kao oksidacijskog inhibitora
- 0,3% polimetakrilata modifikatora tecišta
- 6% olefin kopolimera ili metakristalnog modifikatora viskoznosti

- 30 ppm metil silikonskog inhibitora pjenjenja
- Za balans se koristi bazno ulje

2.) Drugi primjer aditiva za motorna ulja Diesellovih motora i njihove zastupljenosti:

- 5,5% Alkenilsuccinimidnog disperzanta velike molekulske mase
- 1,4% mješavina deterdženta kalcija i magnezijeva sulfonata
- 0,85% Metilen-bridged kalcijevog fenata
- 1,3% primarnog i skenudarnog iz alkohola izvedene ZDDP aditiva protiv trošenja
- 1,6% alkilirajućeg spriječenog fenola
- 0,2% polimetakrilatnog modifikatora tecišta
- 6,5% olefin kopolimernog ili polimetakrilatnog modifikatora viskoznosti
- 80 ppm metil silikonskog inhibitora pjenjenja
- 0,35% Alkenilsuccinimidne kiseline, inhibitora hrđe
- 0,15 polietoksiliranog fenol demulzifikatora
- Za balans se koristi bazno ulje

4.2 Aditivi u automobilskim zupčaničkim uljima

Zupčanička ulja sadrže sljedeće vrste aditiva redom navedene prema [6]:

- Modifikatori trenja
- Agenti za rad pri visokim tlakovima i protiv trošenja
- Oksidacijski inhibitori
- Disperzanti
- Deterdženti
- Inhibitori hrđe i korozije
- Aditivi protiv pjenjenja
- Demulzifikatori
- Modifikatori točke tecišta

Nije lako kombinirati različite aditive u konačni proizvod. Često se može očekivati kemijsko ne slaganje aditiva te u tom slučaju imamo aditiv koji ne izvršava svoju funkciju.

Ovdje će se navesti nekoliko ključnih testova po normi koji se provode za utvrđivanje ispravnog rada zupčaničkih ulja.

4.2.1 *Praktični laboratorijski testovi*

4.2.1.1 *Standard Test Method for API Gravity of Crude Petroleum and Petroleum Products – ASTM D287*

Ovaj test baziran je na principu povezivanja specifične težine fluida i dubinom uronjenog plutajućeg tijela. Plutajuće tijelo gradirano je prema API i zove se još API areometar.

4.2.1.2 *Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids – ASTM D445*

Test metoda prema ASTM D445 je procedura za određivanje kinematičke viskoznosti, v. Primjenjuje se za kapljevite naftne produkte, a određuje se mjerenjem vremena koje je potrebno da određeni volumen fluida protekne pod utjecajem gravitacije kroz kalibrirani/baždareni viskozimetar.

Kinematička viskoznost tada je umnožak konstante kalibracijske kapilare i vremena potrebnog za protok fluida kroz viskozimetar.

4.2.1.3 *Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products – ASTM D97*

Ova norma dozvoljava i namjenjuje korištenje ove testne metode na svakom naftnom produktu.

Nakon što uzorak preliminarno zagrijemo, on se hladi do određene temperature. Pri tom hlađenju na svaka 3°C ispituje se uzorak i njegove karakteristike protoka. Najniža temperatura kod koje je opaženo gibanje čestica fluida zapisujemo i imenujemo tecištem promatranog uzorka.

4.2.1.4 *Standard Test Method for Apparent Viscosity of Engine Oils Between –5 and –35°C Using the Cold-Cranking Simulator – ASTM D5293*

Ova norma daje test laboratorijskog određivanja viskoznosti motornih ulja u simualtorima za hladno pokretanje (CCS) pri temperaturama u rasponu -5°C do -35°C. Smično opterećenje je od 50 000 Pa do 100 000 Pa na viskoznosti od 500 do 25000 mPas.

4.2.1.5 Standard Test Method for Flash and Fire Points by Cleveland Open Cup Tester – ASTM D92

Mjeri se tendencija ulja ka zapaljenju. Odnosno metodom se traži točka zapaljenja te pri kojoj će se ista pojaviti. U laboratorijskim uvjetima teži se stvaranju primjerka koji će sa zrakom učiniti lako zapaljivu smjesu.

4.2.1.6 Standard Test Method for Precipitation Number of Lubricating Oils – ASTM D91

Mnoga potpuno rafinirana naftna ulja ne sadrže neotopljene naftne čestice. Polu rafinirana i crna ulja često znaju sadržavati naftne netopljive čestice zvane asfalteni. Iz tog razloga ovaj test mjeri njihov udio u ulju.

5 Normom regulirana primjena aditiva

5.1 Europski standardi

Do prosinca 1995. europski standardi bili su pod vodstvom CCMC(Comité des Constructeurs du Marché Commun), no potom je ACEA (Association des Constructeurs Européen d'Automobiles) preuzela vodstvo i odgovornost definiranja kvalitete i tržišta maziva u Europi.

ACEA čini veliku razliku između europskih i američkih motora. Takva razlika je iz razloga drugačije konstrukcije i različitih režima rada koji se ni približno ne podudaraju. Iz tog valja zaključiti da se ne mogu primijeniti ista maziva i ista vrsta aditiva. Svi testovi i ograničenja ACEA moraju biti u skladu sa EELQMS (European Engine Lubricants Quality Management System).

Prema tome poznajemo novu podjelu maziva i ograničenja za motore vozila:

- 1.) A (Ottovi motori) i B (Dieselovi motori) klase zamjenjuju se A/B klasom koja zadovoljava testove za obje vrste goriva.
 - A1/B1 – Ulja namijenjena za uporabu u Ottovim i Dieselovim motorima i laganim gospodarstvenim vozilima uz mogućnost korištenja niskog trenja, niske viskoznosti i visokim smičnim karakteristikama.
 - A3/B3 – Ulja za korištenje u Ottovim i Dieselovim motorima visokih performansi i u lakim gospodarstvenim vozilima.

- A3/B4 – Ulja za korištenje kako u Ottovim motorima visokih performansi tako i u Dieselovim motorima visokih performansi sa direktnim ubrizgavanjem.
- A5/B5 – Ulja za motore visokih performansi i laka gospodarska vozila sa karakteristikom niske viskoznosti.

2.) C – Ulja kompatibilna sa katalizatorom. Koriste se kod Ottovih i Dieselovih motora sa ugrađenim uređajima za obradu ispušnih plinova.

- C1, C2, C3 – ulja za korištenje u vozilima visokih performansi i laganim gospodarskim vozilima i Ottovim/Dieselovim motorima opremljenim sa filterom čestica, trostupanjским katalizatorom i kod zahtjeva na nisku viskoznost, nisko trenje, ulja kompatibilna s katalizatorom ili svih zahtjeva zajedno.
- C4 – Ulja normalne viskoznosti pogodna za motore koji imaju Renault Long Drain svojstva. Ova ulja imaju zahtjeve na nisku razinu sumpornog pepela, fosfora i sumpora (SAPS)
- Ovdje valja navesti da su C1 i C2 kategorije definirane kategorije sa niskim udjelom SAPS (sumporni pepeo, fosfor i sumpor) i niske viskoznosti, dok C3 ima srednji udjel SAPS-a te normalnu viskoznost. C4 također ima niski udio SAPS-a i normalnu viskoznost.

3.) E – Ulja za teško opterećene Dieslove motore

- E2 – Ulje općenite svrhe za atmosferske i turbinom (turbo) punjene teško opterećene Dieslove motore. Preporuke za srednje do teško opterećene motore sa normalnim ciklusom zamjene ulja.
- E4, E6 i E7 – Oznake su za stabilna ulja primjenjiva u teško opterećenim Dieslovim motorima koji su rađeni prema Euro1, Euro2, Euro3 i Euro4 normama. Također imaju produženi interval zamjene ulja. Ova ulja imaju mnogo očekivanih funkcija kao što su kontrole čistoće klipa, trošenja, reguliranje čađi i stabilnosti ulja. Moraju biti primjenjiva u motorima bez filtera krutih čestica, za EGR motore i motore sa selektivnom katalizatorskom redukcijom te NOx sustavom redukcije plinova.
E6 ulja još su prilagođena za rad sa Dieselskim gorivom niskog udjela sumpora.

5.2 Ograničenja i regulacije po europskom standardu

5.2.1 *API SM/ILSAC GF-4 motorno ulje za Ottove motore:*

Prema [6] može se primijetiti čitav niz testova obavljenih u svrhu puštanja maziva potpune ispravnosti na tržište. U [6] je navedeno ograničenje postavljeno na fosfor koji se može dodati minimalno 0,06% pa sve do maksimalnih 0,08%.

To ograničenje na udio fosfora ispitano je laboratorijskim testom prema testnoj metodi ASTM D4951 [8] te su nakon provedene testne metode dobivene prikazane vrijednosti.

ASTM D4951 stoji pod izvornim nazivom: „Standard Test Method for Determination of Additive Elements in Lubricating Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry“. U nadležnosti je ASTM odbora D02, a pokriva kvantitativno određivanje barija, borona, bakra, kalcija, magnezija, fosfora cinka i sumpora u nekorištenim mazivima i paketima aditiva.

Testna metoda ASTM D4951 zahtjeva nekoliko minuta po uzorku, a pokriva spektar od osam elemenata te pruža mnogo više izlaznih podataka no testovi D4927 ili D4628. Također ova test metoda daje mnogo preciznije i relevantnije rezultate od D5185 koja je namijenjena za korištena maziva i bazna ulja.

Navodi se u odjeljku „Significance and Use“ [8] kako su paketi aditiva mješavine antioksidanata, agregata protiv trošenja, deterdženata itd. Ova testna metoda omogućuje utvrđivanje podudaranja kemijskog sastava paketa aditiva/maziva sa svojstvima koja su propisana.

Ograničenja na sumpor postavljena su prema ASTM D4951 ili D2622 normi koja opisuje metodu testiranja. ASTM D4951 metoda je već opisana pa preostaje opisati metodu D2622.

ASTM D2622 „Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry“. Ovaj test je u normi [8] naveden kao test metoda određivanja ukupnog udjela sumpora u nafti i njenim produktima pri atmosferskim uvjetima. Tu su uključena Dieselova goriva, avionska goriva, kerozin, sirova ulja, hidraulička ulja, bazna ulja itd.

POSTUPAK: Uzorak se postavi na snop rendgenskih zraka i očita se vrhunac intenziteta K_{α} emisijskih linija na (5,373 Å). Pozadinski intenzitet izmjeren na

preporučenoj valnoj duljini od 5,190 Å oduzme se od prethodno izmjerenog vrhunca intenziteta. Rezultat se potom uspoređi sa kalibriranom linijom ili jednadžbom kako bi uvidjeli koncentraciju sumpora u masenom postotku.

Ovom metodom postižu se jako brzi i precizni rezultati mjerenja ukupnog udjela sumpora u nafti i njenim produktima uz minimalan trud pripreme uzorka (potrebno ~2min po uzorku).

Kako je poznato kvaliteta mnogih naftnih produkata mjeri se po ukupnom udjelu sumpora, pa je taj podatak veoma bitan. Uzmemo li u obzir prilično stroge odredbe i regulacije koje nadziru i ograničavaju količinu sumpora u naftnim produktima dolazi se do zaključka da treba obratiti pažnju na udio sumpora u nafti i njenim produktima.

Konačno u [6] uočavamo da je propisan udio sumpora kod Ottovih motora za GF-4 motorno ulje minimalno 0,5%, a maksimalno 0,7%

Može se reći da ova testna metoda daje uvid u poklapanje udjela sumpora u nafti ili naftnim produktima sa ograničenjima i regulacijskim propisima.

5.2.2 ACEA 2007 Europska klasifikacija i ograničenja za ulja Ottovih i Dieselovih motora sa uređajima za kontrolu ispuha

Prema [6] ova klasifikacija određuje minimalnu razinu kvalitete proizvoda koji bi još uvijek udovoljavao EELQMS pravilniku.

Tablica 5.1 Ograničenja prema ACEA 2007 EU klasifikaciji [6]

Aditiv/spoj/element	Test/metoda	Mjerna jedinica	Ograničenja			
			C1	C2	C3	C4
Sumpor	ASTM D5185	% m/m	≤0,2	≤0,3	≤0,3	≤0,2
Fosfor	ASTM D5185	% m/m	≤0,05	≥0,070	≥0,070	≤0,090
				≤0,090	≤0,090	
Sumporni pepeo	ASTM D874	% m/m	≤0,5	≤0,8	≤0,8	≤0,5

Ograničenje na udio sumpora i fosfora regulira se test metodom norme ASTM D5185 koja stoji pod imenom: „Standard Test Method for Determination of Additive Elements, Wear Metals, and Contaminants in Used Lubricating Oils and Determination of Selected Elements in Base Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES)“. Ova test metoda određena normom bavi

se određivanjem korištenih aditiva, trošenja metala i zagađivača u korištenim mazivima pomoću ICP-AES metode.

Pomoću ove metode moguće je odrediti vrstu spojeva kao što su fosfor, sumpor, barij, boron, kalcij, magnezij i mnogi drugi.

Vrlo lako i brzo moguće je odrediti 22 elementa u korištenom mazivu i baznim uljima. Kada je pretežan izvor aditivnih elemenata u korištenom mazivu/ulju paket aditiva, može se uvidjeti da ukoliko postoji znatna razlika između aditiva i njihovih svojstava koristimo pogrešno mazivo.

Za regulaciju sumpornog pepela uočava se da je primjenjivana ASTM D874 norma koja nosi naziv: „Standard Test Method for Sulfated Ash from Lubricating Oils and Additives“. Ova testna metoda pokriva određivanje sumpornog pepela u mazivima koja sadržavaju aditive, a ti aditivi sadržavaju jedan ili više metala: barij, kalcij, magnezij, cink, kalij itd. Također može se očekivati i prisustvo sumpora, fosfora i klora.

Ukoliko se odluči promijeniti ovu metodu na razinu sumpornog pepela ispod 0,02% masenog udjela, primjena je ograničena samo na ulja sa bezpepelnim aditivima. Inače je najniža vrijednost metode 0,05% sumpornog pepela.

Primjena je opisana na idući način:

- Uzorak se zapali i izgori sve dok ne ostane pepeo i ugljik. Nakon što se uzorak ohladi, ostatci se tretiraju sumpornom kiselinom i zagrijavaju do 775°C sve dok ugljik potpuno ne oksidira. Pepeo se potom opet hladi, podliježe tretmanu sumpornom kiselinom i zagrijava na 775°C te se potom izvaže.

6 Aditivi u uljima na području Republike Hrvatske

Na tržištu u RH prisutni su proizvođači i trgovci motornih mazivih ulja, a svatko od njih ima svoje proizvođačke recepture, jednim dijelom nedostupne zbog proizvođačke tajne. Međutim, uobičajeno je da se za postizanje određenih svojstava ulja koriste slične grupe aditiva.

Među brojnim proizvođačima u nastavku je dan pregled nekoliko njih:

6.1 INA Viskokril 101

INA Viskokril 101 je aditiv za poboljšavanje ulja na tržištu Republike Hrvatske. Viskozni je koncentrat nedisperzantnog polialkilmetakrilata koji se koristi u svrhu: povećanje indeksa viskoznosti i poboljšanje svojstava pri niskim temperaturama sniženjem tecišta. Uz navedena dobra svojstva INA Viskokril 101 postiže i umjerenu postojanost na smična naprezanja. Preporuča se u primjeni kod motornih ulja kao aditiv za sniženje točke tecišta, a potom je aktualan i u zupčaničkim prijenosnicima kao aditiv za poboljšanje indeksa viskoznosti, ali i kao aditiv za sniženje točke tecišta.[10]

Tablica 6.1 Svojstva INA Viskokril 101 aditiva prema [9]

Svojstva	INA Viskokril 101	Metoda	Ekvivalentna ASTM metoda
Izgled i boja	bistra žuta tekućina	vizualno	-
Gustoća pri 25°C	0,895	ISO 3675	D 1298
Kinematička viskoznosti pri 100°C, mm ² /s	550	ISO 3104	D 446
Indeks viskoznosti, 5% INA Viskokril 101 u baznom ulju SN 150	145	ISO 2909	D 2270
Smična stabilnost - 250 ciklusa, 5% INA Viskokril 101 u baznom ulju SN 150 - pad viskoznosti pri 40 i 100°C, %	5	DIN 51382	D 3945
Indeks smične stabilnosti (SSI), 30 ciklusa/250ciklusa/KRL-20h	12/16/55	DIN 51382/DIN 51382/DIN 51350-6	D 3945/ D 3945/D 445
Plamište (COC), °C INA Viskokril 100 NP:bazno ulje SN 150=1:3	200	ISO 2592	D 92

6.2 INA Viskokril 100 NP

INA Viskokril 100 NP našao je svoju primjenu kao koncentrat nedisperzantnog polialkilmetakrilata u svrhu povećanja indeksa viskoznosti, poboljšanja niskotemperaturnih svojstava jednogradnih i višegradnih motornih ulja te za sniženje tecišta. Valja napomenuti njegovu bitnu ulogu kod osiguravanja dobre učinkovitosti Diesellovih i Ottovih motora. Također dobru učinkovitost ima i kod teških opterećenja u motornim uljima s valjanim DI paketom aditiva.

Tablica 6.2 Svojstva INA Viskokril 100 NP aditiva prema [9]

Svojstva	INA Viskokril 100 NP	Metoda	Ekvivalentna ASTM metoda
Izgled i boja	bistra žuta tekućina	vizualno	-
Gustoća pri 25°C	0,895	ISO 3675	D 1298
Kinematička viskoznosti pri 100°C, mm ² /s	550	ISO 3104	D 446
Tecište, °C, 0,5 % INA Viskokril 100 NP u baznom ulju SN 150	-31	ISO 3016	D 97
Plamište (COC), °C INA Viskokril 100 NP:bazno ulje SN 150=1:3	200	ISO 2592	D 92

6.3 INA Viskokril 200

Za razliku od prošla dva aditiva, INA Viskokril 200 koncentrat je nedisperzantnog olefin kopolimera sa dodatkom aditiva za poboljšanje točke tecišta. Svrhu je pronašao kao aditiv posebno preporučan za motorna ulja sa ulogom povećanja indeksa viskoznosti. Ima veliku učinkovitost kad se koristi u Ottovim i Diesellovim motorima sa valjanim DI paketom aditiva. Radi dobre viskoznosti pri temperaturi od 150°C i dobre smične stabilnosti ostvaruje mogućnosti proizvodnje motornih ulja prema zahtjevima OEM [9].

Tablica 6.3 Svojstva INA Viskokril 200 aditiva prema [9]

Svojstva	INA Viskokril 200	Metoda	Ekvivalentna ASTM metoda
Izgled i boja	bistro do lagano opalescentno, svjetlo žuto	vizualno	-
Gustoća pri 25°C	0,863	ISO 3675	D 1298
Kinematička viskoznosti pri 100°C, mm ² /s	1000	ISO 3104	D 446
Indeks viskoznosti, 5% INA Viskokril 101 u baznom ulju SN 150	145	ISO 2909	D 2270
Smična stabilnost - 90 ciklusa, (10% aditiva u baznom ulju viskoznosti 40 mm ² /s kod 40 °C) - pad viskoznosti pri 100°C, mm ² /s	1,8	-	D 7109
Učinak zgušćivanja, 10 % INA Viskokril 200 u baznom ulju SN 150 *, kinematička viskoznost pri 100 °C, mm ² /s	11	ISO 3104	D 446
Plamište (COC), °C INA Viskokril 200 NP:bazno ulje SN 150=1:3	220	ISO 2592	D 92

6.4 Prikaz glavnih normiranih metoda u tehničkom listu aditiva

Za bolje razumijevanje načina na koji se došlo do brojeva u tablici ukratko će se objasniti norma po kojoj se izvodila test metoda za glavne parametre svake tablice (gustoća, indeks viskoznosti i kinematička viskoznost). Radi nedostatka normi, pronađena je prema [7] tablica ekvivalentnih normi onima po kojima je urađeno testiranje na [9, 8]:

6.4.1 *Gustoća ISO 3675 – ekv. ASTM D 1298*

Ova test metoda u Normi ASTM navedena je pod službenim nazivom: „Standard Test Method for Density, Relative Density (Specific Gravity), or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method¹“.

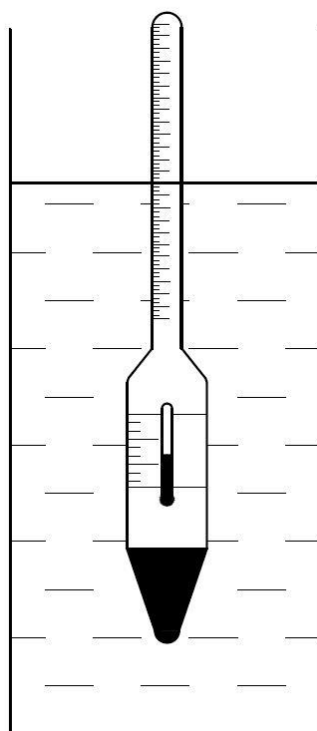
Ova test metoda služi pri određivanju gustoće naftnih produkata kao i nenaftnih produkata koristeći stakleni aerometar (hydrometar u literaturi). Vrijednosti se

očitavaju na aerometru pri određenim temperaturama, a očitane vrijednosti se korigiraju prema važećim tablicama. Sve ostale vrijednosti koje nisu očitane na važećoj temperaturi nisu ništa drugo do vrijednosti na aerometru koje su neupotrebljive.

Važno je reći da ispravno određivanje relativne gustoće, gustoće i gustoće prema API nafte i njenih produkata je od velikog značaja kao i pretvaranje izmjerene dimenzije u dimenziju mase, volumena i sl. te matematičko, fizikalno i kemijsko baratanje istima.

Ova metoda najbolje se pokazala kod određivanja gustoće nisko viskoznih tekućina. A ukratko se izvodi na sljedeći način:

Uzorak se dovede na određenu temperaturu i u njega se uroni stakleni aerometar koji je također na približno sličnoj temperaturi. Potom čekamo da se postigne termodinamička ravnoteža, odnosno da nestane razlika u temperaturi. Potom se očita vrijednost skale aerometra kao i temperatura testnog uzorka, a potom se uspoređuje i korigira očitana vrijednost prema (Petroleum Measurment) tablicama.



Slika 6.1 Aerometar prema ASTM D1298 normi prema [8]

6.4.2 *Kinematička viskoznosti pri 100°C, mm²/s – ISO 3104 – ASTM D 446*

Ova test metoda u Normi ASTM navedena je pod službenim nazivom: „Standard Specifications and Operating Instructions for Glass Capillary Kinematic Viscometers¹“

U ovoj normi opisano je samo rukovanje sa više različitih viskozimetara, uz nekoliko bitnih dodataka/aneksa, a proces ispitivanja referiran je na već spomenutu normu D 445:

- Modificirani Oswaldow viskozimetar, Annex A1
- Viskozimetar promjenjenog toka, Annex A3
- Viskozimetar određene razine, Annex A2

6.4.3 *Indeks viskoznosti, ISO 2909 – ekv. ASTM D2270*

Ova test metoda u Normi ASTM navedena je pod službenim nazivom: „Standard Practice for Calculating Viscosity Index From Kinematic Viscosity at 40 and 100°C“

Indeks viskoznosti jest u širokoj primjeni i prihvaćen je kao dimenzija promjene kinematičke viskoznosti uslijed promjene temperature naftnih produkata između 40 i 100 °C.

Da se zaključiti ukoliko je indeks viskoznosti veći da je manja razlika u kinematičkoj viskoznosti pri većoj promjeni temperature.

POSTUPAK A: za ulja indeksa viskoznosti do uključujući 100

Ako je kinematička viskoznost ulja do 100°C manja ili jednaka 70mm²/s (cSt), iz Tablice 1 (ASTM D2270) očitavaju se pripadne vrijednosti L i H. Ukoliko izmjerene vrijednosti nisu u tablici, lako do istih dolazimo linearnom interpolacijom između tabličnih vrijednosti za prvu gornju i donju temperaturu. Postoji iznimka kinematičke viskoznosti 2.0 mm²/s za koju indeks viskoznosti nije dostupan. Proračun se radi po sljedećim formulama:

$$L = 0,8353Y^2 + 14,67Y - 216$$

$$H = 0,1684Y^2 + 11,85Y - 97$$

Dok se do indeksa viskoznosti dolazi pomoću izraza:

$$VI = [(L-U)/(L-H)]*100$$

Gdje je U kinematička viskoznost ulja pri 40°C čiji s indeks viskoznosti treba izračunati.

POSTUPAK B: za ulja indeksa viskoznosti iznad 100

Ukoliko je kinematička viskoznost pri 100°C veća od 70mm²/s iznos H se računa na idući način:

$$H = 0,1684Y^2 + 11,85Y - 97$$

Gdje je Y kinematička viskoznost pri 100°C ulja čiji se indeks viskoznosti računa te slijedi formula za indeks viskoznosti:

$$VI = [((\text{antilog } N) - 1)/0,00715] + 100$$

Gdje je:

$$N = (\log H - \log U)/\log Y$$

Ili

$$Y^N = H/U$$

Gdje je U opet kinematička viskoznost ulja pri 40°C čiji se indeks viskoznosti treba izračunati.

Da se zaključiti da je ova metoda analitička i rezultati su egzaktni.

6.5 Ostali aditivi za motorna ulja na tržištu Republike Hrvatske

6.5.1 *Liqui Moly* aditivi

Njemački proizvođač „Liqui Moly“ iz Ulma pronašao je franšizu za prodaju aditiva u Hrvatskoj pa se tako mogu naći razne vrste aditiva za motorna ulja kod zastupnika „Molydon“. Ovdje će se navesti neka od najzastupljenijih:

- **CERA-TEC**

U primjeni je kao aditiv za smanjenje trenja i zbog svojih keramičkih sastojaka ima poboljšanu otpornost na visoka kemijska i termička opterećenje te je također u ulozi aditiva protiv trošenja. Sprječava i kontakt metal-metal čime se produžuje sami vijek trajanja motora, a zbog efekta smanjenja trenja također pada i potrošnja goriva. CERA-TEC se kao aditiv dodaje motornom ulju i miješa sa istim te nije kompatibilan sa drugim uljima.

- **MOTORPROTECT**

Glavna mu je uloga smanjenje trošenja motora. Djeluje na način formiranja tankog sloja na svim dijelovima motora koji su u direktnom kontaktu te izloženi trenju.. Ima i jednu manju ulogu u smanjenju štetnih plinova te štednje energije, a daje optimalnu snagu i tiši rad motora.

Preporučeno je dodavanje novom ulju nakon njegove promjene, a i kod primjene na visokokvalitetnim uljima uočeno je smanjenje trenja do 35%.

- **OIL ADDITIVE**

Zbog sadržaja maziva MoS_2 koje je u ulozi smanjenja trenja za rezultat ima sloj otporan na visok tlak na dosjednim površinama i kliznim mjestima. To rezultira značajno manjim brojem kvarova te formiranja nužnog sloja maziva u kritičnim situacijama. Pogodan je za miješanje sa apsolutno svim motornim uljima na tržištu.

- **OIL SLUDGE FLUSH**

Veliki razmaci u promjeni ulja u motoru, niska razina ulja, nekvalitetna ulja i motora koji sagorijevaju ulje dolazi do povećanja dušikovog oksida koji stvara talog u motoru. Takvo stvaranje taloga za posljedicu ima začepljenje kanala ulja, filtera za ulje, zatvaranje uljnih mrežica i time otežanu cirkulaciju ulja što može dovesti do ozbiljnih oštećenja. „Oil sludge flush“ aditiv štiti motor od nabrojanog i sprječava nedostatno podmazivanje. Kompatibilan je sa Ottovim i Dieselovim motorima sa i bez turbo sustava te je također kompatibilan sa svim uljima na tržištu.

- **HYDRAULIC LIFTER ADDITIVE**

Kod motornih ulja služi za čišćenje ventila i otvora na podizačima, a može se miješati sa svim motornim uljima na tržištu te je kompatibilan za Ottove i Dieslove motore sa i bez turbo sustava.

VII. Zaključak

Trenutno tržište vozila i njihovih agregata postavlja iznimno visoke zahtjeve na maziva koja se u njima koriste. Kako bi maziva udovoljila svim zahtjevima, ali i dalje uspješno izvršavala svoju funkciju, potrebne su primjese koje će omogućiti ispunjavanje očekivanih zadaća i bezprijekoran rad sustava.

Zahtjevi se kreću u širokom intervalu od otpornosti na koroziju, uklanjanja i čišćenja taloga, smanjenje trenja, otpornosti na velika opterećenja i tlakove, stvaranja filmskog sloja i sl. Svaki od navedenih zahtjeva je problem za sebe koji ima rješenje u svojoj domeni aditiva. Pa tako poznajemo već navedene: Aditive protiv taloženja, aditive za stvaranje filmskog sloja, aditive protiv trošenja, EP aditive, aditive za regulaciju indeksa viskoznosti itd.

Taj velik broj aditiva i zahtjeva uvelike otežava implementaciju istih u motorna ulja. Česti problemi su nekompatibilnost aditiva, pobijanje jednog aditiva dodatkom drugog, te u tim situacijama potrebno je varirati između najoptimalnijeg rješenja i objektivno sagledati važnost svakog aditiva u sustavu. Jer uspješno optimiranje aditiva u mazivima uvelike produljuje životni vijek komponenata sustava.

Također je bitno istaknuti kako nemaju sva vozila istu namjenu i postoji mnogo različitih klasa vozila i motora koji ih pokreću, pa se tako ne može isto ulje koristiti u svima. Potrebno je oformiti više različitih ulja, klasificirati ih i u njih dodati pakete aditiva uzimajući u obzir njihovu primjenu.

Prolazeći kroz ovaj rad uviđa se i primjena mnogih normiranih testnih metoda koje daju iznimno precizne rezultate prema kojima se proizvođači orijentiraju i koriste ih kao okosnicu stvaranja paketa aditiva i njihovu primjenu u motornim i drugim uljima.

Na kraju važno je zaključiti da su korisnici ti kojima je sve nabrojano od iznimne važnosti, a isti često nisu upoznati sa svim mogućnostima prevencije nabrojanih oštećenja. Radi toga proizvođači imaju za zadatak izraditi kvalitetno motorno ulje sa svim potrebnim aditivima koji će krajnjem korisniku pružiti zadovoljstvo i kvalitetu pritom pazeći na jednostavnost primjene.

7 Literatura:

- [1] K.-H. Decker, K. Kabus, Maschinenelemente: Funktion, Gestaltung und Berechnung, Carl Hanser Verlag München, 2011.
- [2] V. Savić:, („Trenje suvih površina“, „Trošenja i oštećenja površina“, „Teorije podmazivanja“, Tehnologija i ispitivanje maziva“, „Aditivi za maziva“) JUGOMA SAVEZ JUGOSLAVENSKIH DRUŠTAVA ZA PRIMJENU GORIVA I MAZIVA, Zagreb, 1986.
- [3] M. Torbacke, Å. Kassman Rudolphi, E. Kassfeldt, LUBRICANTS: Introduction to properties and performance, John Wiley & Sons Ltd, New Delhi, 2014.
- [4] G. E. Totten, S. R. Westbrook, R. Shah (urednici), Fuels and Lubricants Handbook: Technology, Properties, Performance and Testing, ASTM International, Glen Burnie MD, 2003.
- [5] L. R. Rudnick, Lubricant Additives – Chemistry and Applications, by Taylor & Francis Group, Broken Sound Parkway NW, 2009.
- [6] S.Q. A. Rizvi, A Comprehensive Review of Lubricant Chemistry, Technology, Selection, and Design, ASTM stock number: MNL59, Baltimore MD, 2009.
- [7] Theo Mang, Wilfried.Dresel, Lubricants and Lubrication, Wiley-VCH, 2007, 2nd edition, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2007.
- [8] ASTM Standards Volume 05.01, 2004 Petroleum Products and Lubricants (I), (II), (III), (IV), D 56 – D 6987
- [9] <http://www.ina-maziva.hr/> - zadnji pristup (22.2.2016.)

8 Prilozi:

- I. CD-R disc